

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-062801  
 (43)Date of publication of application : 08.03.1996

(51)Int.Cl. G03C 7/42  
 G03C 7/00  
 G03C 7/00

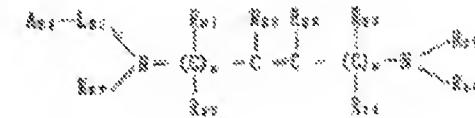
(21)Application number : 06-214315 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD  
 (22)Date of filing : 17.08.1994 (72)Inventor : KOJIMA TETSUO  
 YOSHIKAWA SUSUMU  
 OKADA HISASHI  
 FUJITA YOSHIHIRO

## (54) METHOD FOR PROCESSING SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an excellent desilverizing property and to reduce bleaching fogging by incorporating a specific iron (III) complex salt in a bath having bleaching ability and a specific compound in a bath having fixing ability.

CONSTITUTION: At least one of the iron (III) complex salts expressed by formulas I, II or the like is incorporated in W bath having bleaching ability and at least one of compounds expressed by a formula, RSO<sub>2</sub>OM (in the formula, R represents an aliphatic group, an aromatic group or a heterocyclic group, M represents hydrogen atom or a cation group) in a bath having fixing ability. In formulas I and II, R<sub>11</sub> represents hydrogen atom, an aliphatic group, an aromatic group or a heterocyclic group, X represents -C(=X<sub>11</sub>)-N(R<sub>a</sub>)-R<sub>b</sub>, -OR<sub>j</sub> or a heterocyclic group, each of L<sub>11</sub>, L<sub>12</sub> and L<sub>21</sub> represents a bivalent joining group containing an aliphatic group, an aromatic group, a heterocyclic group and/or a group composed of combination with each other, each of A<sub>11</sub> and A<sub>21</sub> represents COOM, OM or the like, each of R<sub>21</sub>-R<sub>27</sub> represents hydrogen atom, an aliphatic group, an aromatic group or the like, each of R<sub>28</sub> and R<sub>29</sub> represents hydrogen atom, a heterocyclic group, halogen atom or the like, each of (a) and (b) is 0 or 1.



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-62801

(43) 公開日 平成8年(1996)3月8日

(61) Int.Cl.<sup>9</sup>

識別記号

府内整理番号

P.I

技術表示箇所

G 03 C 7/42

7/00

510

520

審査請求 未請求 索求項の数4 FD (全 98 頁)

(21) 出願番号 特願平6-214315

(22) 出願日 平成6年(1994)8月17日

(71) 出願人 富士写真フィルム株式会社

神奈川県南足柄市中宿210番地

(72) 発明者 小島 哲郎

神奈川県南足柄市中宿210番地 富士写真

フィルム株式会社内

(72) 発明者 吉川 勝

神奈川県南足柄市中宿210番地 富士写真

フィルム株式会社内

(72) 発明者 岡田 久

神奈川県南足柄市中宿210番地 富士写真

フィルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法

(57) 【要約】

【目的】 脱銀性に優れ、漂白カブリの少ないハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法を提供すること。

【構成】 特定のアミノポリカルボン酸系などの化合物の第二鉄錯塩の少なくとも一つとチオスルホン酸系化合物を併用したハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

1

2

## 【特許請求の範囲】

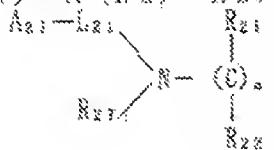
【請求項1】 支持体上に少なくとも一層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラーワ写真感光材料を露光後、現像処理する処理方法において、漂白能を有する浴が下記一般式(I)、(II)、(III)、(IV)または(V)で表される化合物の第二鉄錯塩の少なくとも一つを含有し、定着能を有する浴が下記一般式(A)の少なくとも一つの化合物を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラーワ写真感光材料の処理方法。一般式

(I)

【化1】

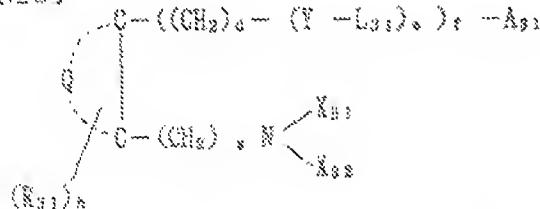


式中、R<sub>11</sub>は水素原子、脂肪族基、芳香族基又はヘテロ環基を表す。Xは-C(=X<sub>11</sub>)-N(R<sub>12</sub>)-R<sub>13</sub>。



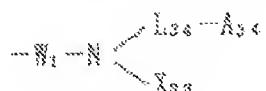
式中、A<sub>21</sub>は一般式(I)におけるA<sub>11</sub>と同義である。L<sub>21</sub>は一般式(I)におけるL<sub>11</sub>と同義である。R<sub>21</sub>、R<sub>22</sub>、R<sub>23</sub>、R<sub>24</sub>、R<sub>25</sub>、R<sub>26</sub>及びR<sub>27</sub>は、それぞれ水素原子、脂肪族基、芳香族基又はヘテロ環基を表す。R<sub>12</sub>及びR<sub>21</sub>はそれぞれ水素原子、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アル基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルホニル基、スルフィニル基を表す。またR<sub>23</sub>とR<sub>24</sub>は連結して環を形成してもよい。a及びbはそれぞれ1又は1を表す。一般式(II)

【化2】



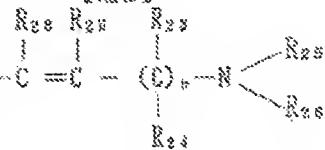
式中、Qは芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を形成するのに必要な非金属原子を表す。Yは酸素原子または硫黄原子を表す。d、e、f及びgはそれぞれ1又は1を表す。R<sub>31</sub>は環換基を表す。bは0～4の整数を表す。tが2～4の整数を表す場合にはR<sub>31</sub>は同じであってもよく異なっていてもよい。X<sub>31</sub>は水素原子又は-L<sub>32</sub>-A<sub>32</sub>を表す。X<sub>32</sub>は-L<sub>32</sub>-A<sub>32</sub>又は

【化3】



-N(R<sub>31</sub>)-C(=X<sub>32</sub>)-R<sub>33</sub>、-SO<sub>2</sub>N(R<sub>31</sub>)-R<sub>33</sub>、-SR<sub>33</sub>、-OR<sub>33</sub>又はヘテロ環を表す。X<sub>31</sub>及びX<sub>32</sub>はそれぞれ酸素原子または硫黄原子を表す。R<sub>31</sub>、R<sub>33</sub>、R<sub>34</sub>及びR<sub>35</sub>はそれぞれ水素原子、脂肪族基、芳香族基又はヘテロ環基を表す。R<sub>36</sub>はヒドロキシ基、脂肪族基、芳香族基又はヘテロ環基を表す。R<sub>37</sub>、R<sub>38</sub>及びR<sub>39</sub>はそれぞれ水素原子、ヒドロキシ基、脂肪族基、芳香族基又はヘテロ環基を表す。R<sub>31</sub>及びR<sub>33</sub>はそれぞれ脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基又は-N(R<sub>31</sub>)-R<sub>33</sub>(R<sub>31</sub>及びR<sub>33</sub>はR<sub>31</sub>と同義である。)を表す。L<sub>32</sub>及びL<sub>33</sub>はそれぞれ脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基及び/又はそれらの組み合わせから成る基を含む二価の連結基を表す。A<sub>31</sub>は-COO<sub>2</sub>M<sub>2</sub>、PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>、OM又はSO<sub>3</sub>Mを表す。Mは水素原子又はカチオンを表す。一般式(IV)

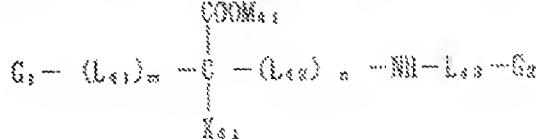
【化4】



を表す。X<sub>33</sub>は水素原子又は-L<sub>32</sub>-A<sub>32</sub>を表す。

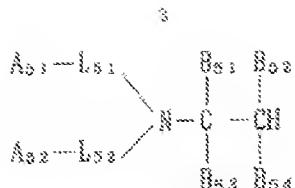
しが、L<sub>32</sub>、L<sub>33</sub>、L<sub>34</sub>及びL<sub>35</sub>はそれぞれ一般式(I)におけるL<sub>11</sub>と同義である。W<sub>1</sub>は二価の連結基を表す。A<sub>31</sub>、A<sub>32</sub>、A<sub>33</sub>、A<sub>34</sub>及びA<sub>35</sub>はそれぞれ水素原子、COOM、PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>、OM、SO<sub>3</sub>M(Mは水素原子又はカチオンを表す。)、カルバモイル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルファモイル基、アルコキシ基、アルキルチオ基又はアミノ基を表す。但し、A<sub>31</sub>～A<sub>35</sub>の少なくとも一つはCOOM、PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>、OM、SO<sub>3</sub>Mを表し、またX<sub>33</sub>が-L<sub>32</sub>-A<sub>32</sub>のときにA<sub>31</sub>が水素原子であることはない。一般式(V)

【化5】



式中、G<sub>1</sub>及びG<sub>2</sub>はそれぞれCOOM、PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>、OM、SO<sub>3</sub>M(Mは水素原子又はカチオンを表す。)、メルカブト基、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、アルキルチオ基、アミジノ基、グアニジノ基又はカルバモイル基を表す。L<sub>32</sub>、L<sub>33</sub>及びL<sub>34</sub>はそれぞれ一般式(I)におけるL<sub>11</sub>と同義である。m及びnはそれぞれ1又は1を表す。X<sub>33</sub>は水素原子、脂肪族基、芳香族基又はヘテロ環基を表す。M<sub>2</sub>は水素原子又はカチオンを表す。一般式(V)

【化6】



式中、 $A_{a1}$  及び  $A_{a2}$  はそれぞれ一般式 (I) における  $A_a$  と同義である。 $L_{s1}$  及び  $L_{s2}$  はそれぞれ一般式 (I) における  $L_s$  と同義である。 $B_{m1}$ 、 $B_{m2}$ 、 $B_{m3}$  及び  $B_{m4}$  はそれぞれ水素原子、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、 $COOM$ 、 $PO_3M_2$ 、 $OM$  又は  $SO_3M$  ( $M$  は水素原子又はカチオンを表す。) を表す。但し、 $B_{m1} \sim B_{m4}$  の少なくとも一つは  $COOM$ 、 $PO_3M_2$ 、 $OM$  又は  $SO_3M$  を表す。

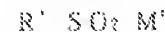
#### 一般式 (A)



式中、 $R$  は脂肪族基、芳香族基または複素環基を表し、 $M$  は水素原子またはカチオン基を表す。

【請求項 2】 定着能を有する浴が前記一般式 (A) で表される化合物の少なくとも一つと、下記一般式 (B) で表される化合物の少なくとも一つを含有することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のハロゲン化銀カラーワ写真感光材料の処理方法。

#### 一般式 (B)



式中、 $R'$  は脂肪族基、芳香族基または複素環基を表し、 $M'$  は水素原子またはカチオン基を表す。

【請求項 3】 定着能を有する浴がチオ硫酸イオンを含有し、さらに前記一般式 (A) で表される化合物の少なくとも一つと、前記一般式 (B) で表される化合物の少なくとも一つを含有することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のハロゲン化銀カラーワ写真感光材料の処理方法。

【請求項 4】 前記一般式 (I)、(II)、(III)、(IV) または (V) で表される化合物の第二鉄錆塩の少なくとも一つおよび前記一般式 (A) の少なくとも一つの化合物を含有することを特徴とする写真用漂白定着組成物。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法および処理組成物に関するものであり、更に詳しくは漂白カブリが少なくかつ脱銀性（特に低補充化時）に優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法および処理組成物に関するものである。

##### 【0002】

【従来の技術】 一般にハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理はカラー発色現像過程と銀除去過程からなる。銀除去過程では、発色現像過程で生じた現像銀が酸化作用を有する漂白剤により銀塩に酸化（漂白）され、さらに未使用のハロゲン化銀とともに可溶性銀を形成する定着

剤によって感光層より除去される。（定着）

漂白と定着はそれぞれ独立した漂白工程と定着工程として行われる場合と、漂白定着工程として同時に行われる場合がある。これらの処理工程の詳細は、ジェームス著「ザ セオリー オブ フォトグラフィック プロセス」第4版 (James, "The Theory of Photographic Process" 4th edition) (1977年) に記載されている。上記の処理工程は、自動現像機により行われるのが一般的である。特に近年ではミニラボと呼ばれる小型の自動現像機が店頭に設置され、顧客に対して迅速な処理サービスが広まっている。こうした背景から、近年特に処理工程の迅速化が強く要望されており、漂白工程、定着工程あるいは漂白定着工程に関しても大幅な迅速化が望まれている。更に、様々な場所で処理が行われるようになってきたことで、処理浴液の問題が大きくなってきた。漂白工程において従来から使用されてきたエチレンジアミン四酢酸第二鉄錆塩は酸化力が弱いという根本的な欠陥があり、漂白促進剤の使用等の改良が加えられてきたにもかかわらず、前記の迅速漂白という目標を達成するには至っていない。迅速な漂白を達成する漂白剤としては赤血鈷、塩化鉄、臭素酸塩等が知られているものの、赤血鈷においては環境保護上の問題から、塩化鉄においては金属腐食等の取扱上の不便さ等から、また臭素酸塩においては液の不安定性の問題から、広く使用することができない。従って、取扱いが良く、腐液の排出上の問題のない迅速な漂白を達成する漂白剤が望まれていた。最近そうした条件を満たす漂白剤として、1,3-ジアミノプロパン四酢酸第二鉄錆塩が開発されている。しかしながら、この漂白剤を用いた場合は漂白に伴う漂白カブリが生ずるため十分満足できるものではない。一方、定着工程においても写真処理液の補充量を低減することが漸進に検討されている。しかし、低補充化が進むにつれてランニング疲労液中に蓄積する銀イオン、ハロゲンイオン（例えば沃素イオン、臭素イオン、塩素イオン）の量が増大し、それとともに定着進行が遅くなることが大きな問題となっており、低補充化した際にも定着遅れがない液組成が望まれている。この点を改良するために従来から定着浴にチオシアノ酸イオン（例えばチオシアノ酸アンモニウム、チオシアノ酸ナトリウム）を添加することが行われているが、定着遅れが十分に改良されなかったり、チオシアノ酸イオンの環境への影響が懸念されることから、良好な素材が望まれていた。この漂白剤と定着剤は迅速化の観点からカラー印画紙の処理等では漂白定着浴として同一浴で使用されている。ここで用いられる漂白剤は通常エチレンジアミン四酢酸第二鉄錆塩である。近年迅速化をさらに進めるため、酸化力のもっと高い（酸化還元電位の高い）1,3-ジアミノプロパン四酢酸第二鉄錆塩のような酸化剤が漂白定着浴中で使われるようになってきた。しかし、漂白定着浴中でも前述の漂白カブリが大きいことや、漂白定着浴化した

四

22

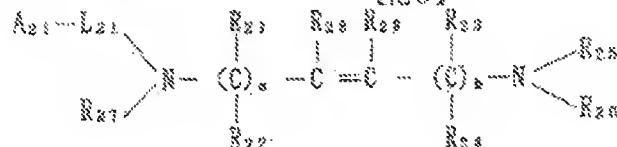
ためにチオ硫酸塩の酸化劣化がさらに大きくなるために実用上十分とはいえない。この問題は、近年低縮合化が進むにつれて致命的な欠點となってきた。従って、上記問題点を解決する漂白剤と定着剤の開発およびそれを用いた処理組成物、処理方法が強く望まれていた。

500000000

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の第1の目的は脱脂性に優れた処理組成物及びこれによる処理方法を提供することにある。本発明の第2の目的は、操作性の少ない処理組成物及びこれによる処理方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】上記目的は以下の処理方法および処理組成物により達成された。

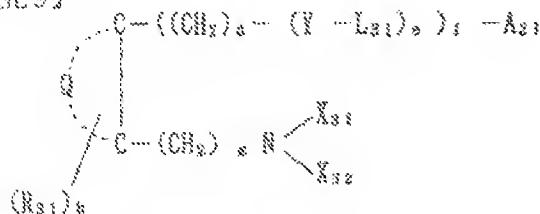
(1) 支持体上に少なくとも一層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料を露光後、現像処理する処理方法において、漂白能を有する浴が下記一般式(1)、(1.0)、(11D)、(IV)または(V)で表される化合物の第二鉄錯塩の少なくとも一つを含有し、定着能を有する浴が下記一般式(A)の少なくとも一つの化合物を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。一般式(1)



【0008】式中、 $A_{11}$  は一般式 (1) における  $A_{11}$  と同義である。 $\gamma_{11}$  は一般式 (1) における  $\gamma_{11}$  と同義である。 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ 、 $R_{24}$ 、 $R_{25}$ 、 $R_{26}$  及び  $R_{27}$  は、それぞれ水素原子、脂肪族基、芳香族基又はヘテロ環基を表す。 $R_{28}$  及び  $R_{29}$  はそれぞれ水素原子、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アシル基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルホニル基、スルフィニル基を表す。また  $R_{28}$  及び  $R_{29}$  は連結して環を形成してもよい。 $a$  及び  $b$  はそれぞれ 0 又は 1 を表す。一般式 (11)

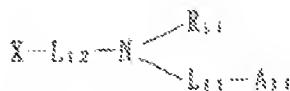
5000 Gyr

2000



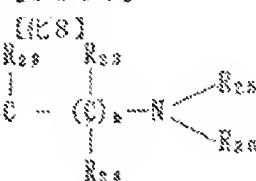
【0010】式中、Qは芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を形成するのに必要な非金属原子群を表す。Yは酸素原子または硫黄原子を表す。d、e、f及びgはそれぞれ

卷之三



【0006】式中、R<sub>11</sub>は水素原子、脂肪族基、芳香族基又はヘテロ環基を表す。Xは—C(=X<sub>11</sub>)—N(R<sub>a</sub>)—R<sub>b</sub>、—N(R<sub>c</sub>)—C(=X<sub>12</sub>)—R<sub>d</sub>、—S—O<sub>2</sub>NR<sub>e</sub>(R<sub>f</sub>)、—N(R<sub>g</sub>)SO<sub>2</sub>R<sub>h</sub>、—SR<sub>i</sub>、—OR<sub>j</sub>又はヘテロ環を表す。X<sub>11</sub>及びX<sub>12</sub>はそれぞれ酸素原子または硫黄原子を表す。R<sub>a</sub>、R<sub>f</sub>、R<sub>1</sub>及びR<sub>j</sub>はそれぞれ水素原子、脂肪族基、芳香族基又はヘテロ環基を表す。R<sub>10</sub>はヒドロキシ基、脂肪族基、芳香族基又はヘテロ環基を表す。R<sub>c</sub>、R<sub>e</sub>及びR<sub>g</sub>はそれぞれ水素原子、ヒドロキシ基、脂肪族基、芳香族基又はヘテロ環基を表す。R<sub>d</sub>及びR<sub>h</sub>はそれぞれ脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基又は—N(R<sub>k</sub>)—R<sub>l</sub>(R<sub>k</sub>及びR<sub>l</sub>はR<sub>a</sub>と同義である。)を表す。し<sub>11</sub>及びし<sub>12</sub>はそれぞれ脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基及び/又はそれらの組み合わせから成る基を含む二価の連結基を表す。A<sub>11</sub>はCOOM、PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>、OM又はSO<sub>3</sub>Mを表す。Mは水素原子又はカチオンを表す。一般式(11)

500071



れ0又は1を表す。 $R_{ii}$ は置換基を表す。iは0~4の整数を表す。iが2~4の整数を表す場合には $R_{ii}$ は同じであってもよく異なっていてもよい。 $X_{ii}$ は水素原子又は $\cdots L_{ii} \cdots A_{ii}$ を表す。 $X_{ii}$ は $\cdots L_{ii} \cdots A_{ii}$ 又は

2000

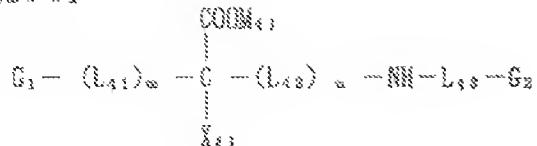
1870



〔0012〕を表す。X<sub>m</sub> は水素原子又は—S<sub>n</sub>—A<sub>m</sub> を表す。L<sub>11</sub>、L<sub>22</sub>、L<sub>33</sub>、L<sub>44</sub> 及びL<sub>55</sub> はそれぞれ一般式 (1) におけるL<sub>11</sub> と同義である。W<sub>1</sub> は二価の連続基を表す。A<sub>m</sub>、A<sub>m</sub>、A<sub>n</sub>、A<sub>n</sub> 及びA<sub>n</sub> はそれぞれ水素原子、COOM、PO<sub>2</sub>M<sub>2</sub>、OM、SO<sub>3</sub>M (M は水素原子又はカチオンを表す。)、カルバモイル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルファモイル基、アルコキシ基、アルキルチオ基又はアミノ基を表す。但し、A<sub>m</sub>—A<sub>m</sub> の少なくとも一つはCOOM、PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>、OM、SO<sub>3</sub>M を表し、またX<sub>m</sub> が—S<sub>n</sub>—A<sub>m</sub> のときにA<sub>m</sub> が水素原子であることはない。一般式 (IV)

100132

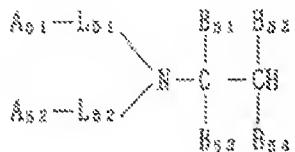
## 【化1-1】



【0014】式中、 $G_1$  及び  $G_2$  はそれぞれ  $\text{COOM}$ 、 $\text{PO}_3\text{M}_2$ 、 $\text{OM}$ 、 $\text{SO}_3\text{M}$  (Mは水素原子又はカチオンを表す。)、メルカブト基、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、アルキルチオ基、アミジノ基、グアニジノ基又はカルバモイル基を表す。 $L_{41}$ 、 $L_{42}$  及び  $L_{43}$  はそれぞれ一般式 (I) における  $L_{11}$  と同義である。 $m$  及び  $n$  はそれぞれ 0 又は 1 を表す。 $X_{43}$  は水素原子、脂肪族基、芳香族基又はヘテロ環基を表す。 $M_1$  は水素原子又はカチオンを表す。一般式 (V)

## 【0015】

## 【化1-2】



【0016】式中、 $A_{51}$  及び  $A_{52}$  はそれぞれ一般式 (I) における  $A_{11}$  と同義である。 $L_{51}$  及び  $L_{52}$  はそれぞれ一般式 (I) における  $L_{11}$  と同義である。 $B_{51}$ 、 $B_{52}$ 、 $B_{53}$  及び  $B_{54}$  はそれぞれ水素原子、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、 $\text{COOM}$ 、 $\text{PO}_3\text{M}_2$ 、 $\text{OM}$  又は  $\text{SO}_3\text{M}$  (Mは水素原子又はカチオンを表す。) を表す。但し、 $B_{51}$  ～ $B_{54}$  の少なくとも一つは  $\text{COOM}$ 、 $\text{PO}_3\text{M}_2$ 、 $\text{OM}$  又は  $\text{SO}_3\text{M}$  を表す。

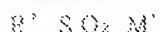
## 【0017】一般式 (A)



式中、Rは脂肪族基、芳香族基または複素環基を表し、Mは水素原子またはカチオン基を表す。

【0018】(2) 定着能を有する浴が前記一般式 (A) で表される化合物の少なくとも一つと、下記一般式 (B) で表される化合物の少なくとも一つを含有することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

## 一般式 (B)



式中、R'は脂肪族基、芳香族基または複素環基を表し、M'は水素原子またはカチオン基を表す。

【0019】(3) 定着能を有する浴がチオ硫酸イオンを含有し、さらに前記一般式 (A) で表される化合物の少なくとも一つと、前記一般式 (B) で表される化合物の少なくとも一つを含有することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

(4) 前記一般式 (I)、(II)、(III)、(IV) ま

たは (V) で表される化合物の第二鉄鋼基の少なくとも一つおよび前記一般式 (A) の少なくとも一つの化合物を含有することを特徴とする写真用漂白定着組成物。

【0020】本発明において、漂白能を有する浴としては漂白浴、漂白定着浴などを挙げることができる。定着能を有する浴としては、定着浴、漂白定着浴などを挙げることができる。また、漂白能を有する浴と定着能を有する浴とは別々の独立した浴であってもよいし、1つの浴(例、漂白定着浴)となっていてもよい。

【0021】次に、一般式 (I) で表される化合物について以下に詳細に説明する。一般式 (I) において  $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$ 、 $R_{16}$ 、 $R_{17}$ 、 $R_{18}$  及び  $R_{19}$  で表される脂肪族基としては、直鎖、分岐または環状のアルキル基(好ましくは炭素数1～12、より好ましくは炭素数1～6、特に好ましくは炭素数1～3)、アルケニル基(好ましくは炭素数2～12、より好ましくは炭素数2～6、特に好ましくは炭素数2～4)、アルキニル基(好ましくは炭素数2～12、より好ましくは炭素数2～6、特に好ましくは炭素数2～4)が挙げられ、好ましくはアルキル基であり、より好ましくは環状のアルキル基である。脂肪族基の例としては、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、1-セオ-ブロピル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、アリル基等が挙げられる。これら脂肪族基は置換基を有してもよく、置換基としては、例えはアルキル基(好ましくは炭素数1～12、より好ましくは炭素数1～6、特に好ましくは炭素数1～3のアルキル基であり、例えはメチル基、エチル基などが挙げられる)、アラルキル基(好ましくは炭素数7～12、より好ましくは炭素数7～10、特に好ましくは炭素数7～8のアラルキル基であり、例えはフェニルメチル基、フェニルエチル基などが挙げられる)、アルケニル基(好ましくは炭素数2～8、より好ましくは炭素数2～6、特に好ましくは炭素数2～4のアルケニル基であり、例えはアリルなどが挙げられる)、アルキニル基(好ましくは炭素数2～8、より好ましくは炭素数2～6、特に好ましくは炭素数2～4のアルキニル基であり、例えはブロバレギル基などが挙げられる)、アリール基(好ましくは炭素数6～12、より好ましくは炭素6～10、特に好ましくは炭素数6～8のアリール基であり、例えはフェニル基、p-メチルフェニル基などが挙げられる)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1～8、より好ましくは炭素数1～6、特に好ましくは炭素数1～4のアルコキシ基であり、例えはメトキシ基、エトキシ基などが挙げられる)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数6～12、より好ましくは炭素数6～10、特に好ましくは炭素数6～8のアリールオキシ基であり、例えはフェニルオキシ基などが挙げられる)、アシル基(好ましくは炭素数2～12、より好ましくは炭素数2～6のアシル

基であり、例えばアセチル基、ベンゾイル基などが挙げられる。）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～12、より好ましくは炭素数2～10、特に好ましくは炭素数2～8のアルコキシカルボニル基であり、例えばメトキシカルボニル基などが挙げられる。）、アリールオキシカルボニル基（好ましくは炭素数7～13、より好ましくは炭素数7～11、特に好ましくは炭素数7～9のアリールオキシカルボニル基であり、例えばフェニルオキシカルボニル基などが挙げられる。）、アシルオキシ基（好ましくは炭素数2～12、より好ましくは炭素数2～10、特に好ましくは炭素数2～8のアシルオキシ基であり、例えばアセトキシ基などが挙げられる。）、アシルアミノ基（好ましくは炭素数2～10、より好ましくは炭素2～6、特に好ましくは炭素数2～4のアシルアミノ基であり、例えばアセチルアミノ基などが挙げられる。）、スルホニルアミノ基（好ましくは炭素数1～10、より好ましくは炭素1～6、特に好ましくは炭素数1～4のスルホニルアミノ基であり、例えばメタンスルホニルアミノ基などが挙げられる。）、ウレイド基（好ましくは炭素数1～10、より好ましくは炭素1～6、特に好ましくは炭素数1～4のウレイド基であり、例えばウレイド基、メチルウレイド基などが挙げられる。）、アルコキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数2～10、より好ましくは炭素2～6、特に好ましくは炭素数2～4のアルコキシカルボニルアミノ基であり、例えばメトキシカルボニルアミノ基などが挙げられる。）、アリールオキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数7～14、より好ましくは炭素7～12、特に好ましくは炭素数7～8のアリールオキシカルボニルアミノ基であり、例えばフェノキシカルボニルアミノ基などが挙げられる。）、スルファモイル基（好ましくは炭素数0～10、より好ましくは炭素0～6、特に好ましくは炭素数0～4のスルファモイル基であり、例えばスルファモイル基、メチルスルファモイル基などが挙げられる。）、カルバモイル基（好ましくは炭素数1～10、より好ましくは炭素1～6、特に好ましくは炭素数1～4のカルバモイル基であり、例えばカルバモイル基、メチルカルバモイル基などが挙げられる。）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数1～8、より好ましくは炭素数1～6、特に好ましくは炭素数1～4のアルキルチオ基であり、例えばメチルチオ基、カルボキシメチルチオ基などが挙げられる。）、アリールチオ基（好ましくは炭素数6～12、より好ましくは炭素数6～10、特に好ましくは炭素数6～8のアリールチオ基であり、例えばフェニルチオ基などが挙げられる。）、スルホニル基（好ましくは炭素数1～8、より好ましくは炭素数1～6、特に好ましくは炭素数1～4のスルホニル基であり、例えばメタンスルホニル基などが挙げられる。）、スルフィニル基（好ましくは炭素数1～8、より好ましくは炭素数1～6、特に好ましくは

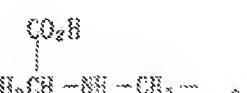
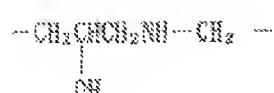
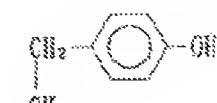
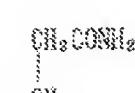
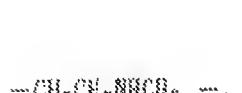
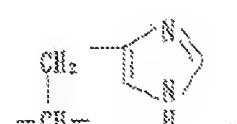
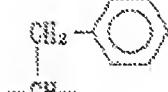
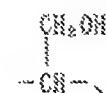
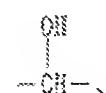
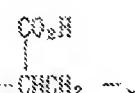
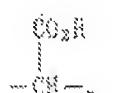
炭素数1～4のスルフィニル基であり、例えばメタンスルフィニル基などが挙げられる。）、ヒドロキシ基、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ホスホノ基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、ヘテロ環基（例えばイミダゾリル、ピリジル）などが挙げられる。これらの置換基は更に置換されてもよい。また、置換基が二つ以上ある場合は、同じでも異なってもよい。置換基として好ましくは、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、ヘテロ環基であり、より好ましくは、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基、ヘテロ環基であり、特に好ましくはアルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルキルチオ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、カルボキシル基、ヘテロ環基である。R<sub>a</sub>、R<sub>a</sub>、R<sub>b</sub>、R<sub>c</sub>、R<sub>d</sub>、R<sub>e</sub>、R<sub>f</sub>、R<sub>g</sub>、R<sub>h</sub>、R<sub>i</sub>、R<sub>j</sub>、R<sub>k</sub>及びR<sub>l</sub>で表される芳香族基は、芳香族炭化水素基（アリール基）を表し、單環または二環でもよく、好ましくは、炭素数6～20であり、より好ましくは炭素数6～10であり。特に好ましくは炭素数6～8である。アリール基としては例えばフェニル基、ナフチル基などが挙げられ、フェニル基が特に好ましい。このアリール基は置換基を行っていてもよく、置換基としては、例えばR<sub>11</sub>などで表される脂肪族基が有してもよい置換基として挙げたものが適用できる。R<sub>11</sub>、R<sub>a</sub>、R<sub>b</sub>、R<sub>c</sub>、R<sub>d</sub>、R<sub>e</sub>、R<sub>f</sub>、R<sub>g</sub>、R<sub>h</sub>、R<sub>i</sub>、R<sub>j</sub>、R<sub>k</sub>及びR<sub>l</sub>で表されるヘテロ環基は、窒素原子、酸素原子または硫黄原子のうち少なくとも一つを含む3～10員のヘテロ環であり、飽和であっても不飽和であってもよく、またこれらは單環であっても、更に他の芳香環もしくはヘテロ環と縮合環を形成してもよい。ヘテロ環としては、好ましくは5～6員の不飽和ヘテロ環であり、より好ましくはヘテロ環が窒素原子である5～6員の芳香族ヘテロ環基である。ヘテロ環としては、好ましくはビリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、チオフェン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、チアゾール、オキサゾール、インドール、トリアゾール、チアジアゾール、オキサジアゾール、テトラゾール、アザインデンであり、より好ましくはピリジン、イミダゾール、ピラゾール、チアゾール、オキサゾール、インドール、トリアゾール、チアジアゾール、オキサジアゾール、テトラゾール、アザインデンであり、特に好ましくは、ピリジン、イミダゾール、ビ

ラゾールである。これらヘテロ環基は置換基を有してもよく、置換基としては、例えばR<sub>11</sub>などで表される脂肪族基が有してもよい置換基として挙げたものが適用できる。また、R<sub>22</sub>とR<sub>23</sub>、R<sub>24</sub>とR<sub>25</sub>、R<sub>26</sub>とR<sub>27</sub>、R<sub>28</sub>とR<sub>29</sub>、R<sub>210</sub>とR<sub>211</sub>はそれぞれ連結して環を形成してもよい。いと及びし<sub>2n</sub>で表される二価の連結基としては、炭素数1ないし10の鎖状、分枝又は環状のアルキレン基（好ましくは炭素数1ないし8、より好ましくは炭素数1ないし4、特に好ましくは炭素数1又は2のアルキレン基）、炭素数6ないし10のアリーレン基（好ましくは炭素数6ないし12、より好ましくは炭素数6ないし10、特に好ましくは炭素数6ないし8のアリーレン基）、炭素数7ないし17のアラルキレン基（好ましく

は炭素数7ないし13、より好ましくは炭素数7ないし11、特に好ましくは炭素数7ないし11のアルキレン基)、-O-、-S-、-CO-、-NR<sub>2</sub>-(R<sub>2</sub>は水素原子、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基又はヒドロキシ基)、-SO<sub>2</sub>-とアルキレン基又はアリーレン基の組み合わせから成る基が好ましい。更に可能な場合にはこれらの組み合わせでもよい。また、これらの二種の連結基は置換基を有してもよく置換基として例えば、R<sub>2</sub>の置換基として挙げたものが適用できる。上記、しほの好ましい異体列として以下のものが挙げられ、特にメチレン基、エチレン基が好ましい。

500224

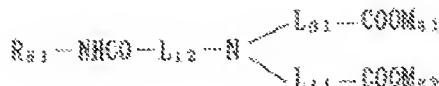
卷之三



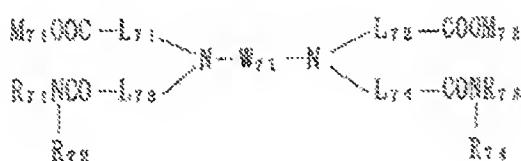
〔0023〕  $A_1$  は  $COOM$ 、 $PO_3M_2$ 、 $OM$  又は  $S$   $O_3M$  ( $M$  は水素原子又はカチオンを表す。) を表し、  
必ずしも  $COOM$ 、 $PO_3M_2$ 、 $OM$  であり、より好

ましくは  $\text{COOM}$ ,  $\text{PO}_3\text{M}_2$  であり、特に好ましくは  $\text{COOM}$  である。M で表されるカチオンは、有機又は無機のカチオンのいずれでもよく、例えばアルカリ金属

(リチウム、ナトリウム、カリウム、など)、アンモニウム(アンモニウム、テトラエチルアンモニウムなど)、ビリジニウムなどが挙げられる。更に、R<sub>11</sub>、X、L<sub>11</sub>、L<sub>12</sub>は可能な場合には連結して環を形成してもよい。一般式(1)で表される化合物のうち、好まし一般式(VI)



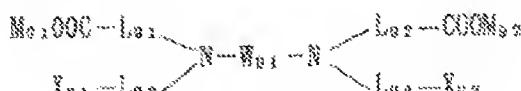
一般式(VII)



一般式(VIII)



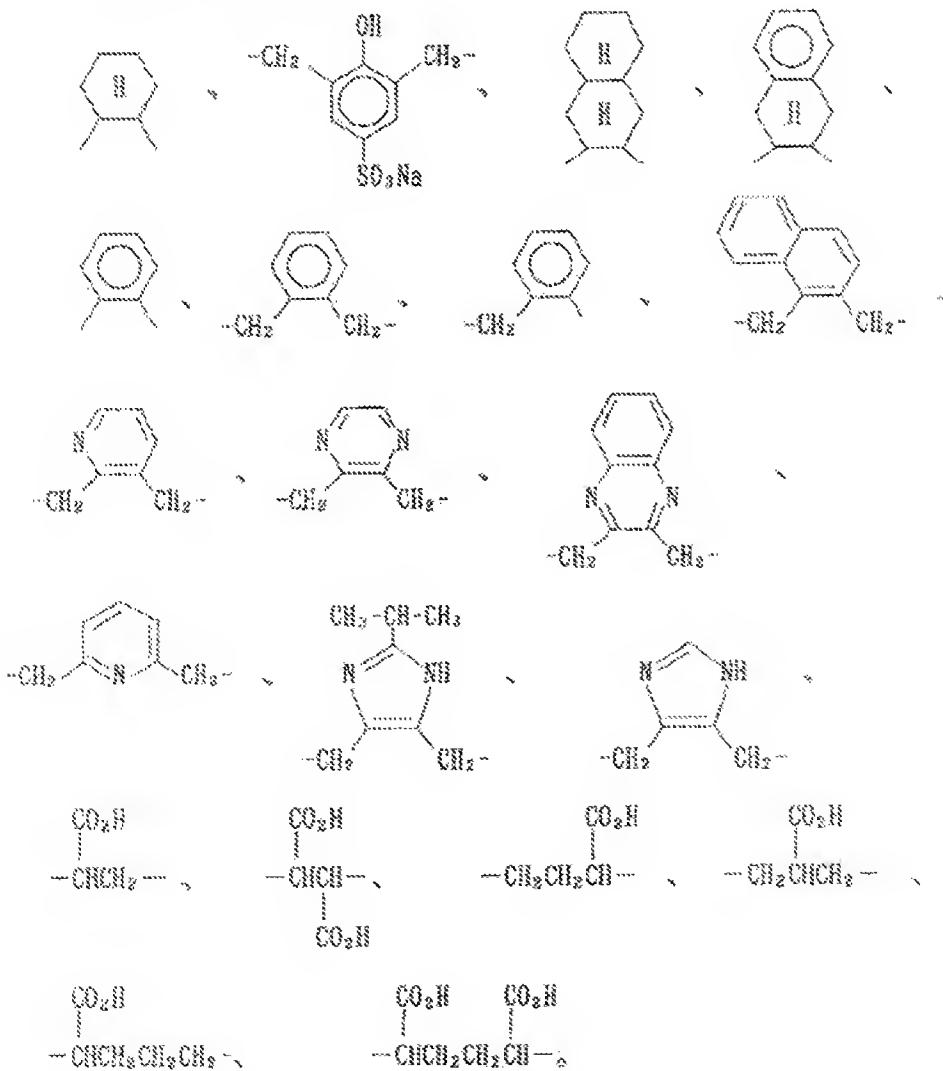
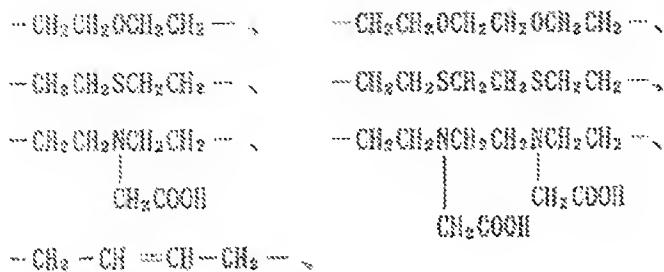
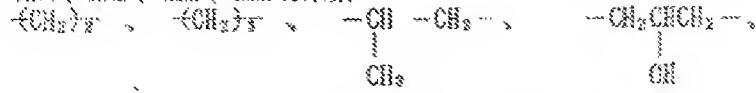
一般式(IX)



【0025】式中、L<sub>11</sub>、L<sub>12</sub>は一般式(1)のそれらと同義である。L<sub>61</sub>、L<sub>71</sub>、L<sub>81</sub>、L<sub>91</sub>、L<sub>101</sub>、L<sub>111</sub>、L<sub>121</sub>、L<sub>131</sub>及びL<sub>141</sub>は一般式(1)におけるL<sub>11</sub>と同義である。M<sub>1</sub>、M<sub>2</sub>、M<sub>3</sub>、M<sub>4</sub>、M<sub>5</sub>、M<sub>6</sub>、M<sub>7</sub>及びM<sub>8</sub>は一般式(1)におけるMと同義である。R<sub>11</sub>は一般式(1)におけるR<sub>11</sub>と同義であり、好ましくは炭素数6～12の芳香族基であり、より好ましくは炭素数6～10の芳香族基であり、特に好ましくは炭素数6～8の芳香族基である。R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>及びR<sub>15</sub>は一般式(1)におけるR<sub>12</sub>と同義であり、好ましくは水素原子、アルキル基(好ましくは炭素数1～6、より

46 好ましくは炭素数1～4、特に好ましくは炭素数1又は2のアルキル基)である。X<sub>11</sub>、X<sub>12</sub>及びX<sub>13</sub>はヘテロ環基を表し、好ましくは5～6員の不飽和ヘテロ環であり、より好ましくはヘテロ原子が環素原子である5～6員の芳香族ヘテロ環基であり、特に好ましくは置換または無置換のビリジン、イミダゾールである。W<sub>11</sub>及びW<sub>12</sub>はそれぞれアルキレン基及び/又はアリーレン基を含む二価の連結基を表す。二価の連結基としては、好ましくは炭素数2ないし8のアルキレン基、炭素数2ないし10のアリーレン基、炭素数2ないし10のアルキレン基、炭素数5～10のシクロアルカン基、ヘテロ環

基。 $-(W^1-O-)$   $a_1$  :  $-W^2-$ 、 $-(W^1-S-)$   
 $a_2$  :  $-W^3-$  ( $W^1$ 、 $W^2$  はアルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基又はヘテロ環基を表す。 $a_1$  は 1、2 又は 3 を表す。)、 $-W^4-N(D)-W^5-$  ( $D$  は水素、炭化水素、 $-La-COOOMa$ 、 $-La-PO_3Ma_2Ma$ 、 $-La-OH$ 、 $-La-SO_3Ma$  ( $La$  は炭素数 1 ないし 8 のアルキレン基、炭素数 6 ないし 10 のアリーレン基、炭素数 7 ないし 10 のアラルキレン基又はヘテロ環基を表す。 $Ma_1$ 、 $Ma_2$ 、 $Ma_3$ 、 $Ma_4$  は水素



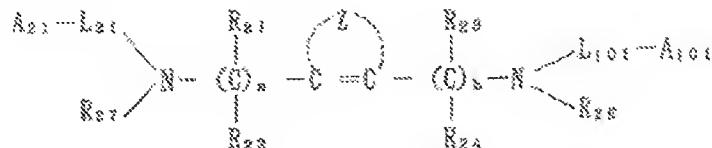
原子又はカチオンを表す。) が挙げられ、更にこれらの組み合わせでもよい。これらの二種の連結基は置換基を有していてもよく、置換基としては例えば一般式 (1) における  $R_{11}$  の置換基として挙げたものが適用できる。 $W_{11}$ 、 $W_{21}$  の具体例として例えば以下のものが挙げられる。

【0026】

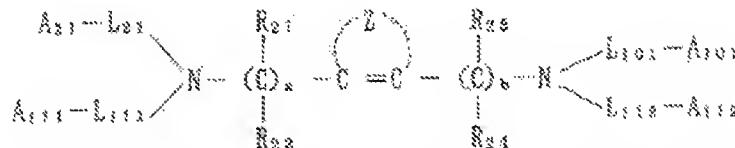
【化15】

【0027】次に、一般式 (1D) で表される化合物について以下に詳細に説明する。 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ 、 $R_{24}$ 、

$R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ 、 $R_{24}$ 及び $R_{25}$ で表される脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基は一般式(1)におけるそれらと同義である。 $R_{26}$ 及び $R_{27}$ で表されるアシル基、スルファンイル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルホニル基およびスルフィニル基は炭素数1ないし12のものが好ましく、より好ましくは炭素数1ないし8であり。特に好ましくは炭素数1ないし6である。 $R_{28}$ 、 $R_{29}$ 、 $R_{30}$ 、 $R_{31}$ としては水素原子が好ましい。また、 $R_{28}$ と $R_{29}$ は一般式(X)



【0029】式中、 $A_{21}$ 、 $L_{21}$ 、 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ 、 $R_{24}$ 、 $R_{25}$ 、 $R_{26}$ 、 $R_{27}$ 、 $a$ 及び $b$ は一般式(1)のそれらと同義である。 $L_{21}$ はしれと同義であり、 $A_{21}$ は $A_{21}$ と同義である。 $Z$ は5員または6員を形成する非金属原子群を表す。 $Z$ で形成される5員または6員環としては芳香族環（例えばベンゼン、ナフタレン）、ヘテロ環（例えばピリジン、ピラジン、ピリミジン、チオフェン、フuran、ピラン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、キノリン、キノキサリン）、環状アルケン（例えばシクロペンテン、シクロヘキセン）などが挙げられる。また、これらの環は更に他の環と縮環してもよい。 $Z$ で形成式(X)



【0031】式中、 $A_{21}$ 、 $L_{21}$ 、 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ 、 $R_{24}$ 、 $R_{25}$ 、 $a$ 及び $b$ は一般式(1)のそれらと同義である。 $L_{21}$ 、 $L_{22}$ 及び $L_{23}$ はそれぞれしかと同義であり、 $A_{21}$ 、 $A_{22}$ 及び $A_{23}$ はそれぞれ $A_{21}$ と同義であり、 $Z$ は一般式(X)の $z$ と同義である。次に、一般式(1D)で表される化合物について以下に詳細に説明する。 $Q$ は芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を形成するのに必要な非金属原子群を表す。 $Q$ で形成される芳香族炭化水素基としては、炭素数5~20のものが好ましく、より好ましくは炭素数5~12、特に好ましくは6~10であり。単環であっても更に芳香環やヘテロ環と縮環していくてもよいが、単環又は二環のものが好ましい。 $Q$ で形成される芳香族炭化水素基としては、例えばフェニル基（二価の場合にはフェニレン基）、ナフチル基（二価の場合にはナフチレン基）等が挙げられる。 $Q$ で形成されるヘテロ環基は、飽和であっても不飽和であってもよく、またこれらは単環であっても、更に他の芳香環もしくはヘテロ環と縮合環を形成してもよい。ヘテロ環と

ス位にあることが好ましい。更に、 $R_{26}$ と $R_{27}$ は連結して環を形成してもよい。 $a$ 及び $b$ は0又は1を表し、好ましくは $a$ 及び $b$ のうち少なくとも一方が1であり、より好ましくは $a$ 、 $b$ とも1である。一般式(1)で表される化合物のうち、好ましくは下記一般式(X)で表される化合物である。

【0028】

【化16】

成される環として、好ましくはベンゼン、ナフタレン、ピリジン、イミダゾール、ピラジン、ピリミジン、キノリン、キノキサリンであり、より好ましくはベンゼン、イミダゾールである。 $Q$ で形成される環は環換基を有していてもよく、環換基としては例えば一般式(1)の $R_{21}$ の環換基として挙げたものが適用できる。一般式(1D)で表される化合物のうち、更に好ましくは下記一般式(XD)で表される化合物である。

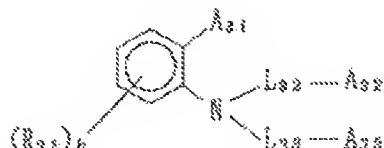
【0030】

【化17】

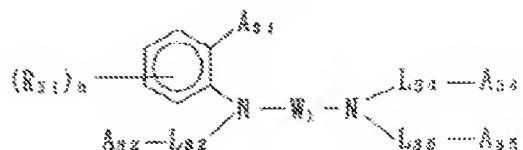
しては、好ましくは5~6員の单環の不飽和ヘテロ環であり、より好ましくはヘテロ原子が炭素原子である5~6員の芳香族ヘテロ環基である。ヘテロ環としては、好ましくはピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、チオフェン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、チアゾール、オキサゾール、インドールであり、より好ましくはピリジン、イミダゾール、ピラゾール、チアゾール、オキサゾール、インドールであり、特に好ましくは、ピリジン、イミダゾール、ピラゾールである。これらヘテロ環基は環換基を有してもよく、環換基としては、例えば一般式(1)における $R_{21}$ などで表される環換基が有してもよい環換基として挙げたものが適用できる。 $Q$ はフェニレン基を形成する場合が特に好ましい。 $Y$ は酸素原子又は硫黄原子を表し、好ましくは酸素原子である。 $d$ 、 $e$ 、 $f$ 及び $g$ はそれぞれ0又は1を表し、好ましくはりである。 $R_{28}$ は環換基を表し、環換基としては一般式(1)における $R_{21}$ で表される環換基が適用できる。 $h$ は0~4の整数を表し、好ましくは0~

3、より好ましくはり～2、特に好ましくはり又は1である。これが2～4の整数の時、R<sub>31</sub>は同一又は互いに異なっていてもよい。X<sub>31</sub>としてはーL<sub>31</sub>ーA<sub>31</sub>が好ましい。X<sub>32</sub>としてはーL<sub>32</sub>ーA<sub>32</sub>が好ましい。A<sub>31</sub>、A<sub>32</sub>、A<sub>33</sub>、A<sub>34</sub>及びA<sub>35</sub>はそれぞれ水素原子、COO M、PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>、OM、SO<sub>3</sub>M（Mは水素原子又はカチオンを表す。）、カルバモイル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルファモイル基、アルコキシ基、アルキルチオ基又はアミノ基を表す。但し、A<sub>31</sub>～A<sub>35</sub>の少なくとも一つはCOOM、PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>、OM、SO<sub>3</sub>Mを表し、またX<sub>31</sub>がーL<sub>31</sub>ーA<sub>31</sub>のときにA<sub>31</sub>が水素原子であることはない。A<sub>31</sub>～A<sub>35</sub>で表されるカルバモイル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルファモイル基、アルコキシ基、アルキルチオ基及びアミノ基は置換基を有してもよく、置換基としては一般式（1）におけるR<sub>11</sub>の置換基として挙げたものが適用できる。A<sub>31</sub>～A<sub>35</sub>のカルバモイル基、スルファモイル基としては、無置換のものやアルキル基、アリール基、ヘテロ環で置換されたものが好ましく、置換基を有する場合、炭素数1～10のものが好ましく、より好ましくは炭素数1～6、特に好ましくは炭素数1～4のものである。例えば、カルバモイル基としては、カルバモイル、N-メチルカルバモイル、N、N-ジメチルカルバモイル、N-(4-スルフェニル)カルバモイル等を挙げることができる。スルファモイル基としては、スルファモイル、N-メチルスルファモイル等を挙げることができる。A<sub>31</sub>～A<sub>35</sub>のアシルアミノ基としては、無置換のアルキルアシルアミノ基や置換基（好ましくは、カルボキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子）で置換されたアルキルアシルアミノ基が好ましく、より好ましくは炭素数1～1

一般式（III）



一般式（III）



【0033】式中、A<sub>31</sub>～A<sub>35</sub>、L<sub>31</sub>～L<sub>35</sub>、W<sub>1</sub>、R<sub>31</sub>及びR<sub>32</sub>は、一般式（II）におけるそれらと同義である。一般式（II）で表される化合物のうち、より好まし

く、更に好ましくは炭素数1～6、特に好ましくは炭素数1～3のものである。アシルアミノ基としては、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ、レーブタンアミド、トリフルオロアセチルアミノ等が挙げられる。A<sub>31</sub>～A<sub>35</sub>のスルホンアミド基としては、無置換のアルキルスルホンアミド基や置換基（好ましくは、カルボキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子）で置換されたアルキルスルホンアミド基が好ましく、より好ましくは炭素数1～10、更に好ましくは炭素数1～6、特に好ましくは炭素数1～3のものである。アルキルスルホンアミド基としては、メタンスルホンアミド、トリフルオロメタンスルホンアミド等が挙げられる。A<sub>31</sub>～A<sub>35</sub>のアミノ基としては、無置換のアミノ基、無置換のアルキルアミノ基又は置換基（好ましくは、カルボキシ基、ヒドロキシ基、ホスホ基、スルホ基）で置換されたアルキルアミノ基が好ましく、より好ましくは炭素数1～10、更に好ましくは炭素数1～6、特に好ましくは炭素数1～3のものである。アミノ基としては、アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、カルボキシメチルアミノ基等が挙げられる。A<sub>31</sub>～A<sub>35</sub>としては、COOM、PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>、OM、SO<sub>3</sub>Mが好ましく、より好ましくはCOOMである。しかし、L<sub>31</sub>、L<sub>32</sub>、L<sub>34</sub>及びL<sub>35</sub>はそれぞれ一般式（1）におけるL<sub>11</sub>と同義である。W<sub>1</sub>で表される二価の連結基は、一般式（II）におけるW<sub>11</sub>と同義である。一般式（II）で表される化合物のうち、好ましくは下記一般式（XI）又は（XII）で表される化合物である。

【0032】

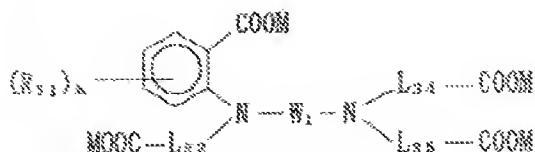
【化18】

くは下記一般式（XIV）で表される化合物である。

【0034】

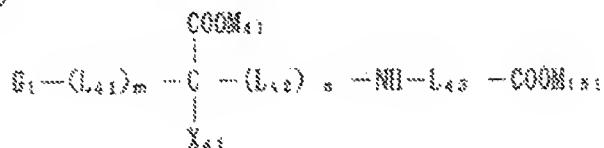
【化19】

## 一般式 (XIV)



【0035】式中、 $s_1$ 、 $L_{s1}$ 、 $L_{s2}$ 、 $W_1$ 、 $R_{s1}$ 及び $R_2$ は、一般式(I)におけるそれらと同義である。Mは水素原子又はカチオンを表し、同一又は互いに異なっていてもよい。次に、一般式(IV)で表される化合物について以下に詳細に説明する。G<sub>1</sub>及びG<sub>2</sub>はそれぞれCOOM、PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>、OM、SO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>(Mは水素原子又はカチオンを表す)、メルカブト基、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、アルキルチオ基、アミジノ基、ダアニジノ基又はカルバモイル基を表す。G<sub>3</sub>及びG<sub>4</sub>で表される脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基はそれぞれ一般式(I)におけるR<sub>11</sub>で表される脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基と同義である。G<sub>5</sub>及びG<sub>6</sub>で表されるアルキルチオ基、カルバモイル基は一般式(I)におけるR<sub>12</sub>が有してもよい置換基として挙げたアルキルチオ基、カルバモイル基と同義である。

## 一般式 (XV)



【0036】式中、G<sub>1</sub>、 $s_1$ 、 $s_2$ 、 $L_{s1}$ 、 $X_{s1}$ 、M<sub>11</sub>、 $m$ 及び $n$ は一般式(I)におけるそれらと同義である。M<sub>11</sub>は水素原子又はカチオンを表す。一般式(V)で表される化合物のうち、より好ましくは下記一般式 (XVI)

## 一般式 (XVI)



カルバモイル基と同義である。 $s_1$ 、 $s_2$ 及び $L_{s1}$ はそれぞれ一般式(I)における $s_1$ と同義である。 $m$ 及び $n$ はそれぞれ0又は1を表す。 $m$ として好ましくは1である。 $n$ として好ましくは0である。 $X_{s1}$ は水素原子、脂肪族基、芳香族基又はヘテロ環基を表し、 $X_{s2}$ で表される脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基は一般式(I)におけるR<sub>11</sub>で表される脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基と同義である。 $X_{s2}$ としては水素原子がより好ましい。一般式(IV)で表される化合物のうち、好ましくは下記一般式(XVII)で表される化合物である。M<sub>11</sub>は水素原子又はカチオンを表す。

## 【0036】

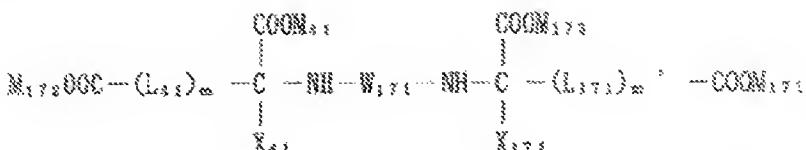
## 【化20】

式(XVI)又は(XVII)で表される化合物である。

## 【0038】

## 【化21】

## 一般式 (XVII)

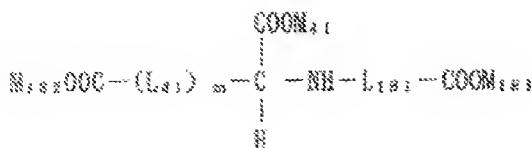


【0039】式中、 $s_1$ 、 $M_{11}$ 、 $X_{s1}$ 、 $m$ は一般式(I)におけるそれらと同義である。 $L_{s1}$ 、 $L_{s2}$ は一般式(IV)における $L_{s1}$ と同義である。M<sub>11</sub>、M<sub>12</sub>、M<sub>13</sub>、M<sub>14</sub>は一般式(IV)におけるM<sub>11</sub>と同義である。X<sub>s1</sub>は一般式(IV)におけるX<sub>s1</sub>と同義である。

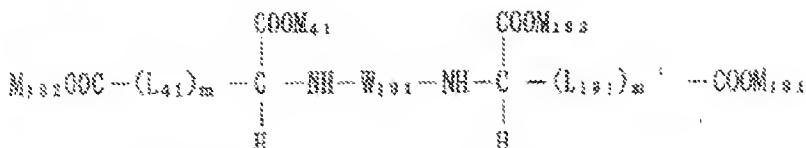
$n$ と同義である。 $m'$ は一般式(IV)における $m$ と同義である。W<sub>11</sub>は一般式(VII)におけるW<sub>11</sub>と同義である。一般式(IV)で表される化合物のうち、特に好ましくは下記一般式(XVIII)又は(XIX)で表される化合物である。

【0040】

一般式 (XVII)



一般式 (XII)

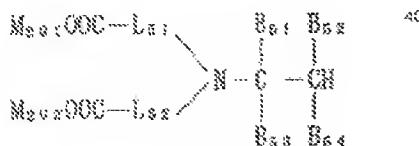


【0041】式中、 $\text{L}_{181}$ 、 $\text{M}_{181}$ 、 $m$  は一般式 (IV) におけるそれらと同義である。 $\text{L}_{181}$ 、 $\text{L}_{182}$  は一般式 (I) における  $\text{L}_{181}$  と同義である。 $\text{M}_{181}$ 、 $\text{M}_{182}$ 、 $\text{M}_{183}$ 、 $\text{M}_{184}$ 、 $\text{M}_{185}$  は一般式 (IV) における  $\text{M}_{181}$  と同義である。 $m'$  は一般式 (IV) における  $m$  と同義である。 $\text{W}_{181}$  は一般式 (VII) における  $\text{W}_{181}$  と同義である。次に、一般式 (V) で表される化合物について以下に詳細に説明する。式中、 $\text{A}_{181}$  及び  $\text{A}_{182}$  はそれぞれ一般式 (1) における  $\text{A}_{181}$  と同義である。 $\text{L}_{181}$  及び  $\text{L}_{182}$  はそれぞれ一般式 (1) における  $\text{L}_{181}$  と同義である。 $\text{B}_{181}$ 、 $\text{B}_{182}$ 、 $\text{B}_{183}$  及び  $\text{B}_{184}$  はそれぞれ水素原子、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、 $\text{COOM}$ 、 $\text{PO}_2\text{M}_2$ 、 $\text{OM}$  又は  $\text{S}_2\text{O}_4\text{M}$  ( $\text{M}$  は水素原子又はカチオンを表す。) を表す。但し、 $\text{B}_{181}$  ~  $\text{B}_{184}$  の少なくとも一つは  $\text{COOM}$ 、 $\text{PO}_2\text{M}_2$ 、 $\text{OM}$  又は  $\text{S}_2\text{O}_4\text{M}$  を表す。 $\text{B}_{181}$  ~  $\text{B}_{184}$  で表される脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基は一般式 (1) における  $\text{R}_{181}$  で表される脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基と同義である。 $\text{B}_{181}$  ~  $\text{B}_{184}$  のうち少なくとも一つは  $\text{COOM}$ 、 $\text{PO}_2\text{M}_2$ 、 $\text{OM}$  であることが好ましく、より好ましくは  $\text{COOM}$ 、 $\text{PO}_2\text{M}_2$  であり、特に好ましくは  $\text{COOM}$  である。一般式 (V) で表される化合物のうち、好ましくは下記一般式 (XX) で表される化合物である。

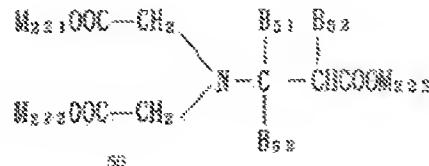
【0042】

【化23】

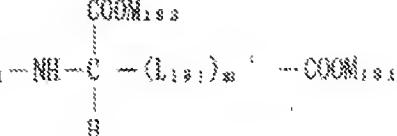
一般式 (XX)



一般式 (XX)



【化22】

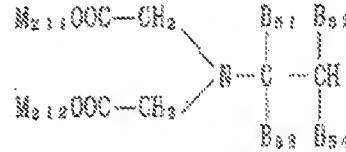


【0043】式中、 $\text{L}_{181}$ 、 $\text{L}_{182}$ 、 $\text{B}_{181}$  ~  $\text{B}_{184}$  は一般式 (V) におけるそれらと同義である。 $\text{M}_{181}$ 、 $\text{M}_{182}$  は水素原子又はカチオンを表す。一般式 (V) で表される化合物のうち、より好ましくは下記一般式 (XXI) で表される化合物である。

【0044】

【化24】

一般式 (XXI)



【0045】式中、 $\text{B}_{181}$  ~  $\text{B}_{184}$  は一般式 (V) におけるそれらと同義である。 $\text{M}_{181}$ 、 $\text{M}_{182}$  は水素原子又はカチオンを表す。一般式 (V) で表される化合物のうち、より好ましくは下記一般式 (XXII) で表される化合物である。

【0046】

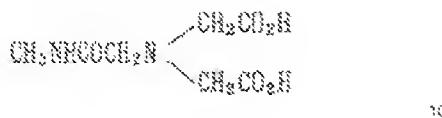
【化25】

【0047】式中、 $B_1$ ～ $B_4$ は一般式(V)におけるそれらと同義である。 $M_{11}$ 、 $M_{12}$ 、 $M_{13}$ は水素原子又はカチオンを表す。一般式(I)、(II)、(III)、(IV)、(V)で表される化合物の代表例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【0048】

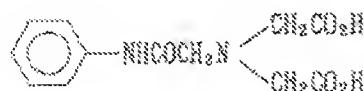
【化26】

I-1.

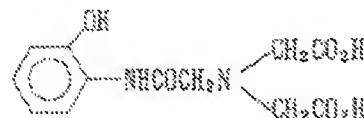


10

I-2.

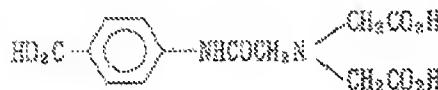


I-3.

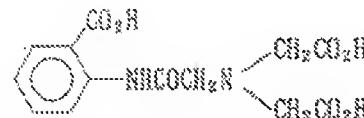


20

I-4.



I-5.



30

I-6.



40

I-7.

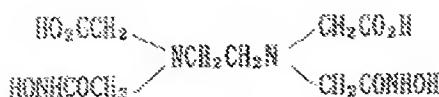


【0049】

【化27】

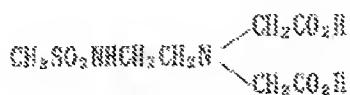
27

I = 8.

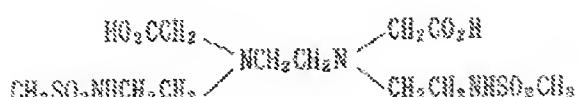


28

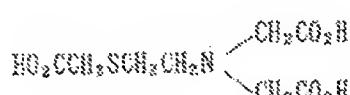
I = 9.



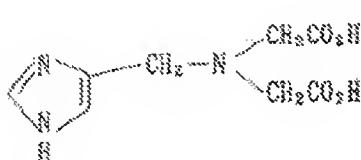
I = 10.



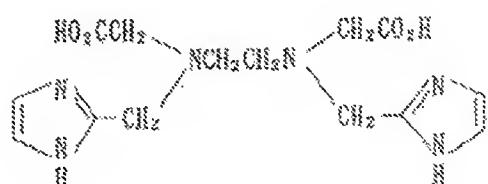
I = 11.



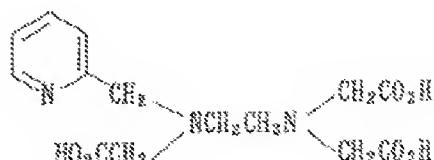
I = 12.



I = 13.



I = 14.

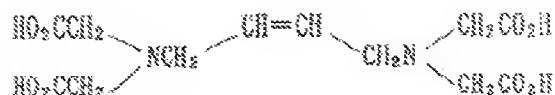


〔0030〕

〔化28〕

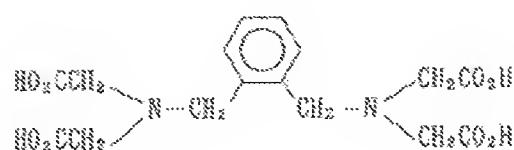
29

II-1.

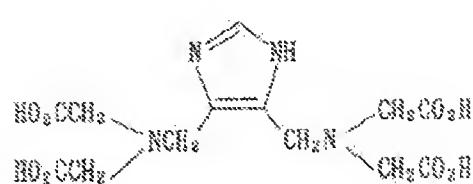


30

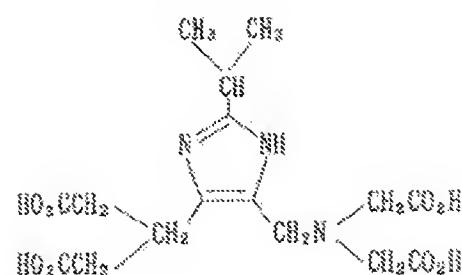
II-2.



II-3.



II-4.

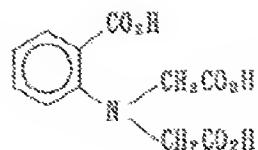


〔0051〕

〔化29〕

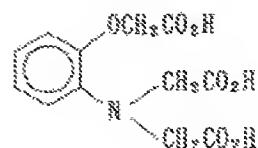
31

III-1.

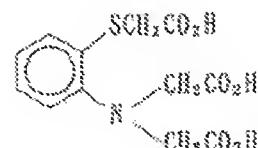


32

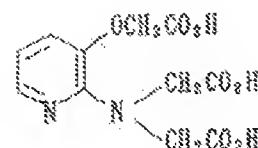
III-2.



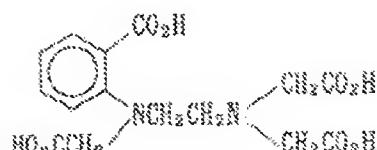
III-3.



III-4.



III-5.

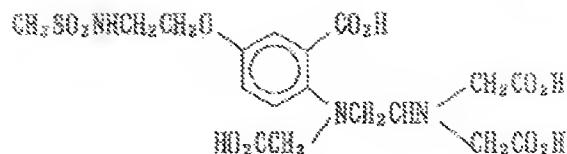


【0052】

【化30】

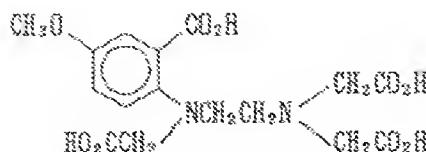
33

III-6.

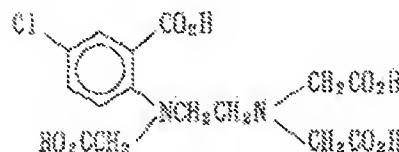


34

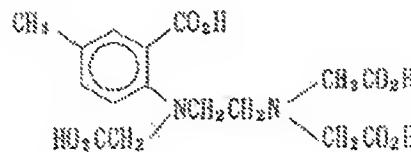
III-7.



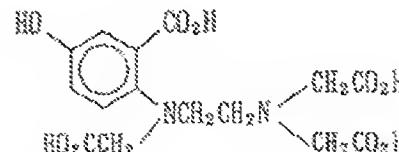
III-8.



III-9.



III-10.



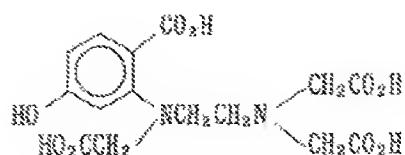
[0053]

[0031]

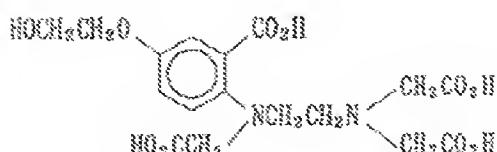
35

36

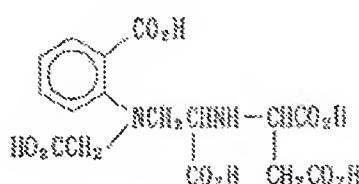
(II-11)



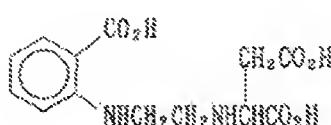
(II-12)



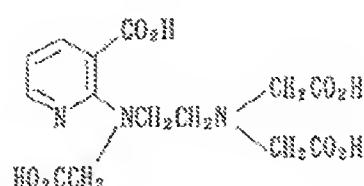
(II-13)



(II-14)



(II-15)

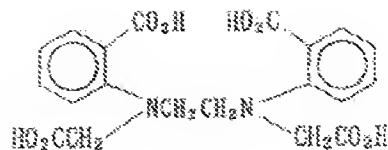


〔0054〕

〔化32〕

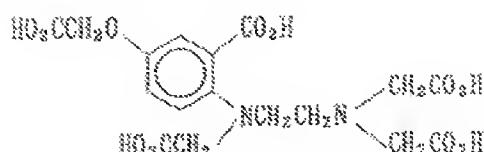
37

III-16.

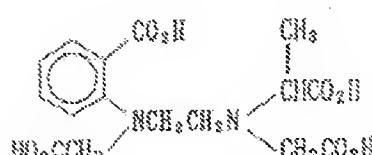


38

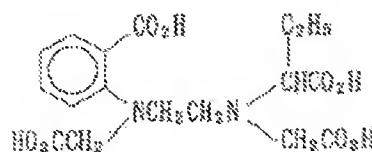
III-17.



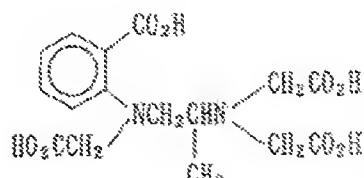
III-18.



III-19.



III-20.



〔0055〕

〔化3.3〕

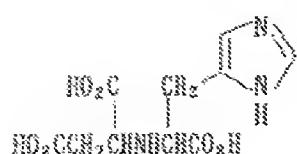
39

40

IV-1.



IV-2.



IV-3.



IV-4.



IV-5.



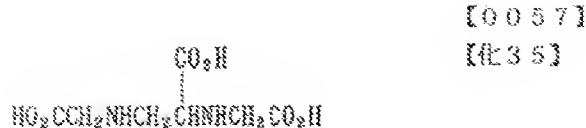
[0056]

〔化34〕

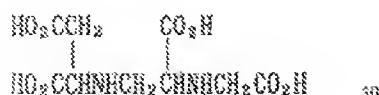
46

50

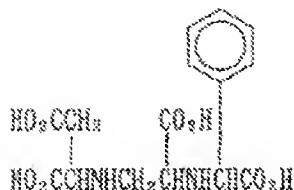
IV-6.



IV-7.



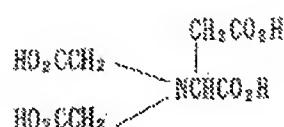
IV-8.



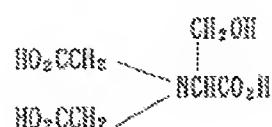
V-1.



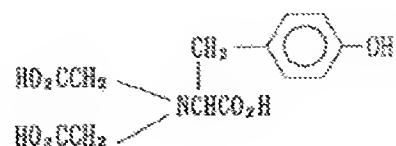
V-2.



V-3.



V-4.



【0058】上記一般式(1)～(V)で表される化合物は、特許平4-22948号、同4-73645号、

同4-73647号、同4-127145号、同4-134450号、同4-174432号、同4-2213

60号、同4-221361号、同4-247067号、同4-247073号、同4-288060号、同5-66527号、同5-113631号、同5-158195号、同5-165159号、同5-165176号、同5-173312号、同5-239003号、同5-303186号、米国特許第5118927号、同5217855号、同5260401号、同5260402号、同5264444号、同5266531号等の記載の合成法で合成できる。

【0059】本発明の金属キレート化合物は処理液1リットル当たり、0、05~1モル含有することで漂白液あるいは漂白定着液の漂白剤として有効である。また、定着液や発色現像と脱銀工程の間の中間浴に少量含有させてもよい。本発明の金属キレート化合物は漂白能を有する処理液に上述のように処理液1リットル当たり、0、05~1モル含有することが有効であり、処理液1リットル当たり0、1~0、5モル含有することが更に好ましい。

【0060】次に本発明の一般式(A)及び(B)について詳細に説明する。一般式(A)及び(B)中、RまたはR'で表される脂肪族基は好ましくは、炭素数1~30のものであって特に炭素数1~20の直鎖、分岐または環状のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基である。アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基としては例えば、メチル基、エチル基、イソブロビル基、*t*-ブチル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基、*n*-ヘキサデシル基、シクロプロビル基、シクロヘキシル基、アリル基、2-ブチニル基、3-ベンチニル基、プロパルギル基、3-ベンチニル基、ベンジル基等である。

【0061】一般式(A)及び(B)中、RまたはR'で表される芳香族基は好ましくは、炭素数6~30のものであって、特に炭素数6~20の単環または複環のアリール基であり、例えばフェニル基、ナフチル基等である。

【0062】一般式(A)及び(B)中、RまたはR'で表される複素環基は、窒素原子、酸素原子および硫黄原子のうち少なくとも一つを含む3~10員環の飽和もしくは不飽和の複素環基である。これらは単環であってもよいし、さらに他の芳香環と結合環を形成してもよい。複素環基としては、好ましくは5~6員環の芳香族複素環基であり、例えばピリジル基、イミダゾリル基、キノリル基、ベンズイミダゾリル基ピリミジル基、ピラゾリル基、イソキノリニル基、チアゾリル基、チエニル基、フリル基、ベンゾチアゾリル基等である。

【0063】また、一般式(A)及び(B)中、RまたはR'で表される基は置換されていてもよい。置換基としては以下のものが挙げられる。

【0064】ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、溴素原子等)、アルキル基(例えば、メチル基、

エチル基、*n*-ブロビル基、イソブロビル基、*t*-ブチル基、*n*-オクチル基、シクロヘキシル基等)、アルケニル基(例えば、アリル基、2-ブチニル基、3-ベンチニル基等)、アルキニル基(例えば、プロパルギル基、3-ベンチニル基等)、アラルキル基(例えば、ベンジル基、フェニチル基等)、アリール基(例えば、フェニル基、ナフチル基、4-メチルフェニル基等)、ヘテロ環基(例えば、ピリジル基、フリル基、イミダゾリル基、ビペリジル基、モルホリノ基等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、フトキシ基等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、2-ナフチルオキシ基等)、アミノ基(例えば、無置換アミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、アニリノ基等)、アシルアミノ基(例えば、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等)、ウレトイド基(例えば、無置換ウレトイド基、N-メチルウレトイド基、N-フェニルウレトイド基等)、ウレタン基(例えば、メトキシカルボニルアミノ基、フェノキシカルボニルアミノ基等)、スルホニルアミノ基(例えば、メチルスルホニルアミノ基、フェニルスルホニルアミノ基等)、スルファモイル基(例えば、無置換スルファモイル基、N、N-ジメチルスルファモイル基、N-フェニルスルファモイル基等)、カルバモイル基(例えば、無置換カルバモイル基、N、N-ジエチルカルバモイル基、N-フェニルカルバモイル基等)、スルホニル基(例えば、メシル基、トシル基等)、スルフィニル基(例えば、メチルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基等)、アルキルオキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル基等)、アシル基(例えば、アセチル基、ベンゾイル基、ホルミル基、ビバロイル基等)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等)、リン酸アミド基(例えば、N、N-ジエチルリン酸アミド基等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、エチルチオ基等)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基等)、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、メルカブト基、ホスホ基、エトロ基、スルフィノ基、アンモニオ基(例えばトリメチルアンモニオ基等)、ホスホニオ基、ヒドログリノ基等である。これらの基はさらに置換されていてもよい。また置換基が二つ以上あるときは同じでも異なっていてもよい。

【0065】一般式(A)及び(B)中、MまたはM'で表されるカチオン基としてはアルカリ金属イオン(例えば、ナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン、セシウムイオン)、アルカリ土類金属イオン(例えば、カルシウムイオン、マグネシウムイオン)、アンモニウム基(例えば、無置換アンモニウム基、メチルアンモニウム基、トリメチルアンモニウム基、テトラメチルアンモニウム基、ジメチルベンジルアンモニウム

基)、グアニジニウム基等があげられる。

【0066】一般式(A)において好ましくは、Rは脂肪族基、芳香族基、複素環基であり、Mは水素原子、アルカリ金属イオンまたはアンモニウム基を表す。一般式(A)においてより好ましくは、Rは炭素数1~6の脂肪族基を表し、Mはナトリウムイオン、カリウムイオンまたは無置換アンモニウム基を表す。一般式(A)において最も好ましくは、Rは炭素数1~6のアルキル基を表し、Mはナトリウムイオン、カリウムイオンまたは無置換アンモニウム基を表す。

【0067】一般式(B)において好ましくは、R'は脂肪族基、芳香族基であり、M'は水素原子、アルカリ金属イオンまたはアンモニウム基を表す。一般式(B)においてより好ましくは、R'は炭素数1~6の脂肪族基、炭素数6~12の芳香族基を表し、M'はナトリウムイオン、カリウムイオンまたは無置換アンモニウム基を表す。一般式(B)において最も好ましくは、R'は炭素数1~6のアルキル基またはカルボキシ基、スルホ基、ヒドロキシ基、アミノ基の少なくとも一つで置換された炭素数6~10のアリール基を表し、M'はナトリウムイオン、カリウムイオンまたは無置換アンモニウム基を表す。

【0068】以下に本発明の一般式(A)及び(B)の化合物の具体例を示すが、本発明の化合物はこれに限定されるものではない。

【0069】

【化36】

A-1  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{SNH}_4$

A-2  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{SNa}$

A-3  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{SK}$

A-4  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{SNH}_4$

A-5  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{SNa}$

A-6  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{SNH}_4$

A-7  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{SNa}$

A-8  $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{SNa}$

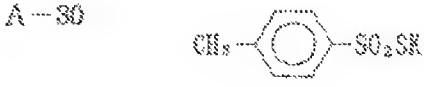
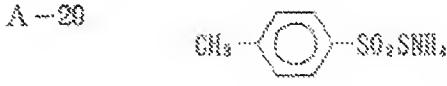
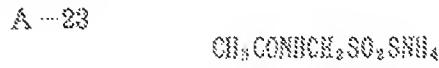
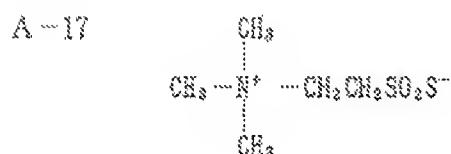
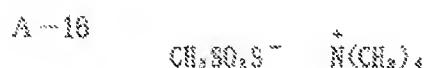
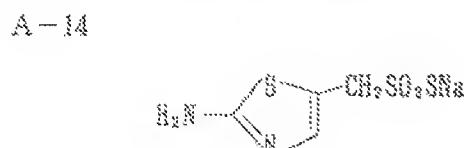
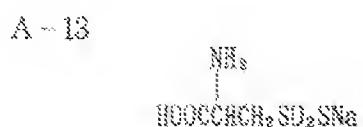
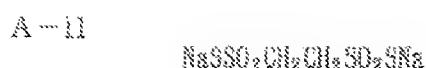
A-9  $\text{H}_2\text{NHOOCCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{SNH}_4$

A-10  $\text{F}_3\text{CCH}_2\text{SO}_2\text{SNH}_4$

【0070】

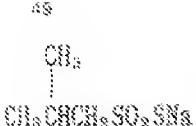
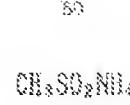
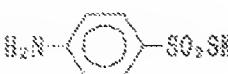
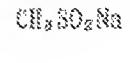
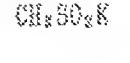
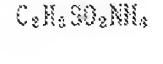
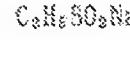
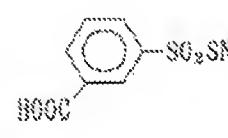
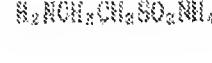
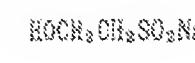
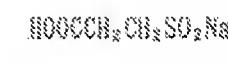
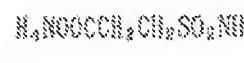
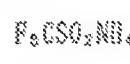
【化37】

47



[0071]  
 (化38)

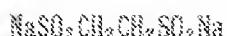
[0072]  
 (化39)

A-31		49	B-1		50
A-32			B-2		
A-33		49	B-3		
A-34			B-4		
A-35		39	B-5		
A-36			B-6		
〔0.073〕			B-7		
〔化4.0〕			B-8		
49			B-9		
〔0.074〕			B-10		
49					
〔化4.1〕					

51

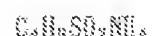
52

B-11

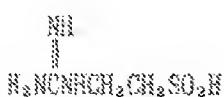


【化42】

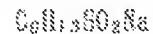
B-21



B-12



B-22

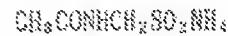


B-13



20

B-23



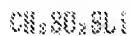
B-14



B-25

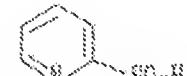


B-15



20

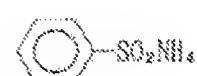
B-26



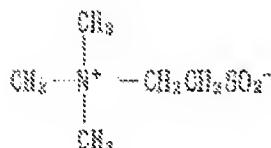
B-16



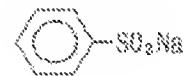
B-27



B-17



B-28



30

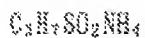
B-18



B-29



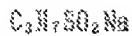
B-19



B-30



B-20



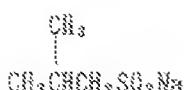
【0076】

40 【化43】

【0075】

63

B-31



64

B-32



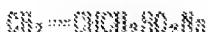
B-33



B-34



B-35



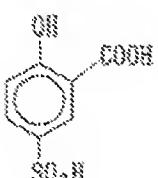
B-36



B-37



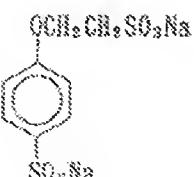
B-38



B-39



B-40



【0077】一般式 (A) で表される化合物はスルホニルクロリド化合物とアルカリ金属硫物、堿化アンモニウム等の堿化物との反応やスルフィン酸化合物と単体硫黄との反応によって合成出来、古くから知られている。例えばジャーナル・オブ・アメリカン・ケミストリー (J. Am. Chem. U.S.S.R.), 20巻, 179 (1950)、ドイツ特許第840,693号 (1952) 等を参考にして合成出来る。一般式 (B) で表される化合物はスルホニルクロリド化合物の還元により合成する方法が一般的であり、還元剤としては亜鉛末、亜硫酸イオン、アルカリ金属硫物等が用いられる。また、その

他の方法も知られている。また、前述の様に一般 (B) の化合物は一般式 (A) の化合物の合成中間体としても利用される。一般 (B) の化合物の一般的合成方法としては、例えばケミストリー・レビュ (Chem. Rev.), 48巻, 69 (1951)、オーガニック・シンセシス (Organic Synthesis, Collective Vol. 1, 492-1941)、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサイアティ (J. Am. Chem. Soc.), 72巻, 1215 (1950)、151d, 50巻792, 274 (1928) 等があげられる。

【0078】本発明における「定着能を有する浴」としては例えば定着浴、漂白定着浴などを挙げることができ、処理プロセスによって様々な組み合わせが可能である。本発明における写真用定着能組成物としては例えば定着液など定着浴に用いられるもの、漂白定着液など漂白定着浴に用いられるものをいう。本発明の一般式(A)及び(B)の化合物はそれらのみで用いてもよいが、通常の定着剤と併用するとその性能がより顕著に発揮出来る。本発明の一般式(A)及び(B)の化合物が定着浴または漂白定着浴で使用される際は、好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 5$ モル/リットルであり、より好ましくは $1 \times 10^{-2} \sim 3$ モル/リットルであり、特に好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 2$ モル/リットルである。本発明の一般式(A)及び(B)の化合物を水洗浴または安定浴に添加することも水洗浴の沈殿防止には効果がある。ここで、これらの浴中の濃度としては、前浴の一般式(A)及び(B)の化合物濃度の $10^{-4} \sim 0.5$ 倍が好ましい。

【0079】本発明の一般式(A)及び(B)の化合物は他の定着剤と併用して用いてもよい。併用する定着剤としてはチオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウム、チオ硫酸アンモニウムナトリウム、チオ硫酸カリウムのようなチオ硫酸塩、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸アンモニウム、チオシアン酸カリウムのようなチオシアン酸塩(ロダン塩)、チオ尿素化合物、チオエーテル化合物、メルカブト化合物、メソイオン化合物等をあげることができる。なかでもチオ硫酸塩が好ましい。チオ硫酸塩の好ましい添加量は定着液1リットル当たり $0.1 \sim 3$ モル、好ましくは $0.5 \sim 1.5$ モルである。

【0080】本発明の一般式(A)及び(B)の化合物をチオ硫酸塩と併用する場合の本発明の化合物の好ましい添加量は定着浴または漂白定着浴1リットル当たり $0.01 \sim 3$ モル、より好ましくは $0.1 \sim 2$ モル、最も好ましくは $0.5 \sim 1$ モルである。添加量が少ない場合には定着促進効果や被安定化効果が小さくなり、また、多すぎる場合には定着液の低温保存時の析出が起きやすくなる。本発明の一般式(A)及び(B)の化合物をチオ硫酸塩と併用する場合、特に定着能を有する液を低補充量で処理した際に銀イオンやハロゲンイオン(特に汎素イオン)が蓄積した場合に定着性能の向上が顕著である。ここで併用する定着剤がチオ硫酸ナトリウムの場合には一般式(A)及び(B)のM及びM'はナトリウムイオンが好ましく、併用する定着剤がチオ硫酸アンモニウムの場合には一般式(A)及び(B)のM及びM'は無置換アンモニウム基が好ましい。

【0081】また、本発明の一般式(A)及び(B)の化合物を定着能を有する浴に添加する場合には補充液に一般式(A)と一般式(B)の化合物を別々に添加してもよいし、あらかじめ混合した溶液を添加してもよい。前述したように一般式(A)の化合物は一般式(B)の

化合物を原料として合成出来るので、特に一般式(A)及び(B)のR及びR'、M及びM'が同一の場合は化合物の合成工程で一般式(A)及び(B)の混合液を合成しておいて添加することも可能である。

【0082】本発明の定着能組成物は液体で供給しても、粉末状で供給してもよい。液体で供給する場合は使用液であっても濃縮液であってもよい。本発明の化合物の組み合せは漂白定着液で用いた場合に、本発明の目的がより顕著に発揮できる。

【0083】本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、支持体上に青感色性層、緑感色性層、赤感色性層のハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層が設けられていればよく、ハロゲン化銀乳剤層及び非感光性の層数及び層順に特に制限はない。典型的な例としては、支持体上に、実質的に感色性は同じであるが感光度の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層から成る感光性層を少なくとも1つ有するハロゲン化銀写真感光材料であり、該感光性層は青色光、緑色光及び赤色光の何れかに感色性を有する単位感光性層であり、多層ハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、一般に単位感光性層の配列が、支持体側から順に赤感色性層、緑感色性層、青感色性層の順に配設される。しかし、目的に応じて上記設置順が逆であっても、また同一感光性層中に異なる感光性層が挟まれたような設置順をもとりえる。上記、ハロゲン化銀感光性層の間及び最上層、最下層には各種の中間層等の非感光性層を設けてもよい。該中間層には、カブラー、D.I.R化合物等が含まれていてもよく、通常用いられるように混色防止剤を含んでいてもよい。

【0084】各単位感光性層を構成する複数のハロゲン化銀乳剤層は、西特許第1,121,470号あるいは英特許第923,045号に記載されるように高感度乳剤層、低感度乳剤層の2層構成を好ましく用いることができる。通常は、支持体に向かって順次感光度が低くなる様に配列するのが好ましく、また各ハロゲン乳剤層の間には非感光性層が設けられていてもよい。また、特開昭57-112751号、同62-200350号、同62-206541号、同62-206543号等に記載されているように支持体より離れた側に低感度乳剤層、支持体に近い側に高感度乳剤層を設置してもよい。具体例として支持体から最も遠い側から、低感度青感光性層(BL)／高感度青感光性層(BH)／高感度緑感光性層(GH)／低感度緑感光性層(GL)／高感度赤感光性層(RH)／低感度赤感光性層(RL)の順、またはBH／BL／GL／GH／RHの順、またはRH／BL／GH／GL／RL／BHの順等に設置することができる。

【0085】また特公昭55-34932号公報に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層／CH／R11／GL／RLの順に配列することもできる。また特開昭56-25738号、同62-63936号明細書に記載されているように、支持体から最も遠

い側から青感光性層/C L / R L / G H / R H の順に順次することもできる。また特公昭49-15495号公報に記載されているように上層を最も感光度の高いハロゲン化銀乳剤層、中層をそれよりも低い感光度のハロゲン化銀乳剤層、下層を中層よりも更に感光度の低いハロゲン化銀乳剤層を配置し、支持体に向かって感光度が順次低められた感光度の異なる3層から構成される配列が挙げられる。このような感光度の異なる3層から構成される場合でも、特開昭59-202464号明細書に記載されているように、同一感光性層中において支持体より離れた側から中感度乳剤層/高感度乳剤層/低感度乳剤層の順に配置されてもよい。

【0086】上記のように、それぞれの感光材料の目的に応じて種々の層構成・配列を選択することができる。ハロゲン化銀カラー写真感光材料が、カラーネガフィルム又はカラー反转フィルムの場合には、その写真乳剤層に含有される好ましいハロゲン化銀は約3.0モル%以下の溴化銀を含む、溴化銀、溴化銀、もしくは溴化銀である。特に好ましいのは約2モル%から約2.5モル%までの溴化銀を含む溴化銀もしくは溴化銀である。ハロゲン化銀カラー写真感光材料が、カラー印画紙の場合には、その写真乳剤層に含有されるハロゲン化銀としては、実質的に溴化銀を含まない塩化銀もしくは塩化銀よりもなるものを好ましく用いることができる。ここで実質的に溴化銀を含まないとは、溴化銀含有率が1モル%以下、好ましくは0.2モル%以下のことをいう。これらの塩化銀乳剤のハロゲン組成については任意の溴化銀/塩化銀のものを用いることができる。この比率は目的に応じて広い範囲をとりうるが、塩化銀比率が2モル%以上のものを好ましく用いることができる。迅速処理に適した感光材料には塩化銀含有率の高い所謂高塩化銀乳剤が好ましく用いられる。これらの高塩化銀乳剤の塩化銀含有率は、9.0モル%以上が好ましく、9.5モル%以上が更に好ましい。現像処理液の補充量を低減する目的で、塩化銀含有率が9.8~9.9.9モル%であるようなほぼ純塩化銀の乳剤も好ましく用いられる。

【0087】写真乳剤中のハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十四面体のような規則的な結晶を有するもの、球状、板状のような変則的な結晶形を有するもの、双晶面などの結晶欠陥を有するもの、あるいはそれらの複合形でもよい。ハロゲン化銀の粒径は、約0.2μ以

下の微粒子でも投影面積直径が約1.0μに至るまでの大きさの粒子でもよく、多分散乳剤でも单分散乳剤でもよい。本発明に使用できるハロゲン化銀写真乳剤は、例えばリサーチ・ディスクロージャー（以下、RDと記す）No. 17643（1978年12月）、22~23頁、"1. 乳剤製造 (Emulsion preparation and types)"、及び同No. 18716（1979年11月）などに記載された方法を用いて調製することができる。

【0088】米国特許第3,574,628号、同3,655,394号及び英國特許第1,413,748号などに記載された单分散乳剤も好ましい。また、アスペクト比が約5以上であるような平板状粒子も本発明に使用できる。平板状粒子は、ガトフ暮、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング (Cutoff, Photographic Science and Engineering)、第14巻248~257頁（1970年）；米国特許第4,434,226号、同4,414,310号、同4,433,048号、同4,439,520号及び英國特許第2,112,157号などに記載の方法により簡単に調製することができる。結晶構造は一様なものでも、内部と外部とが異質なハロゲン組成からなるものでもよく、層状構造をなしていてもよい。また、エピタキシャル接合によって組成の異なるハロゲン化銀が接合されていてもよく、また例えハロゲン銀、酸化銀などのハロゲン化銀以外の化合物と接合されていてもよい。また種々の結晶形の粒子の混合物を用いてもよい。

【0089】ハロゲン化銀乳剤は、通常、物理熟成、化学増感及び分光増感を行ったものを使用する。物理熟成の過程において、種々の多価金属イオン不純物（カドミウム、亜鉛、鉛、銅、タリウム、鉄、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金などの塩もしくは錯塩など）を導入することもできる。化学増感に用いられる化合物については、特開昭62-215272号公報明細書第18頁右下欄~第22頁右上欄に記載のものが挙げられる。また、このような工程で使用される添加剤はRD No. 17643及び同No. 18716に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめた。本発明に使用できる公知の写真用添加剤も上記の2つのRDに記載されており、下記の表に掲載する記載箇所を示した。

#### 【0090】

添加剤種類	RD 17643	RD 18716
1 化学増感剤	23頁	648頁右欄
2 感度上昇剤		同上
3 分光増感剤	23~24頁	648頁右欄~
4 強色増感剤		649頁右欄
5 増白剤	24頁	649頁右欄~
6 かぶり防止剤 及び安定剤	24~25頁	
6 光吸収剤、フ	25~26頁	649頁右欄~

イルター染料、		650頁左欄
紫外線吸収剤		
7 ステイン防止剤	25頁右欄	650頁左欄～右欄
8 色素画像安定剤	25頁	
9 硬膜剤	26頁	651頁左欄
10 バインダー	26頁	同上
11 可塑剤、潤滑剤	27頁	650頁右欄
12 漆布助剤、	26頁～27頁	650頁右欄
表面活性剤		
13 スタチック防止剤	27頁	同上

【0091】また、ホルムアルデヒドガスによる等真性能の劣化を防止するために、米国特許4,411,987号や同4,435,503号に記載されたホルムアルデヒドと反応して、固溶化できる化合物を感光材料に添加することが好ましい。本発明には種々のカラーカブラーを使用することができ、その具体例は前出のRDNo. 17643, VII～C～Gに記載された特許に記載されている。イエロー・カブラーとしては、例えば米国特許第3,933,501号、同4,022,620号、同4,326,024号、同4,401,752号、同4,248,961号、特公昭58-10730号、英國特許第1,425,020号、同1,476,760号、米国特許第3,973,968号、同4,314,023号、同4,511,640号、歐州特許第249,473A号等に記載のものが好ましい。

【0092】マゼンタカブラーとしては5-ビラゾロン系及びピラゾロアゾール系の化合物が好ましく、米国特許4,310,619号、同4,351,897号、歐州特許第73,636号、米国特許第3,661,432号、同3,726,064号、RDNo. 24220(1984年6月)、特開昭60-33552号、RDNo. 24230(1984年6月)、特開昭60-43650号、同61-72238号、同60-35730号、同65-118034号、同60-185951号、米国特許第4,500,630号、同4,540,654号、同4,556,630号、WO(PCT)88/04795号等に記載のものが特に好ましい。

【0093】シアンカブラーとしては、フェノール系及びナフトール系カブラーが挙げられ、米国特許第4,052,212号、同4,146,396号、同4,228,233号、同4,296,200号、同2,369,929号、同2,801,171号、同2,772,162号、同2,895,826号、同3,772,002号、同3,758,308号、同4,334,011号、同4,327,173号、西独特許公開第3,320,720号、歐州特許第121,365A号、同249,453A号、米国特許第3,446,622号、同4,333,999号、同4,753,871号、同4,451,559号、同4,427,767号、同4,690,889号、同4,254,212

号、同4,206,109号、特開昭61-42658号等に記載のものが好ましい。

【0094】発色色素の不要吸収を補正するためのカブラー・カブラーは、RDNo. 17643のVII～C項、米国特許第4,163,670号、特公昭57-39413号、米国特許第4,004,929号、同4,138,258号、英國特許第1,146,368号に記載のものが好ましい。また、米国特許第4,774,181号に記載のカップリング時に放出された蛍光色素により発色色素の不要吸収を補正するカブラーや、米国特許第4,777,120号に記載の現像主剤と反応して色素を形成しうる色素プレカーバー等を離脱基として有するカブラーを用いることが好ましい。発色色素が適度な試験性を有するカブラーとしては、米国特許第4,366,257号、英國特許第2,125,570号、歐州特許第96,570号、西独特許(公開)第3,234,533号に記載のものが好ましい。

【0095】ポリマー化された色素形成カブラーの典型例は、米国特許第3,451,820号、同4,080,211号、同4,367,282号、同4,409,320号、同4,576,610号、英國特許2,102,173号等に記載されている。カップリングに伴って等真的に有用な残基を放出するカブラーもまた本発明で好ましく使用できる。現像抑制剤を放出するD1Rカブラーは、前述のRD 17643, VII～F項に記載された特許、特開昭57-151944号、同67-154234号、同60-184248号、同63-37346号、米国特許4,248,962号、同4,782,012号に記載されたものが好ましい。現像時に顯像剤もしくは現像促進剤を放出するカブラーとしては、英國特許第2,097,141号、同2,131,188号、特開昭59-157638号、同69-170840号に記載のものが好ましい。

【0096】その他、本発明の感光材料に用いることのできるカブラーとしては、米国特許第4,130,427号等に記載の競争カブラー、米国特許第4,283,472号、同4,338,393号、同4,310,618号等に記載の多量カブラー、特開昭60-185950号、特開昭62-24262号等に記載のD1Rレドックス化合物放出カブラー、D1Rカブラー放出カ

ブラー、D-I-R カブラー放出レドックス化合物もしくは D-I-R レドックス放出レドックス化合物、欧州特許第 1 73, 302 A 号に記載の離脱後復色する色素を放出するカブラー、R D No. 1 1 4 4 9、同 2 4 2 4 1、特開昭 61-201247 号等に記載の漂白促進剤放出カブラー、米国特許第 4, 553, 477 号等に記載のリガンド放出カブラー、特開昭 63-75747 号に記載のロイコ色素を放出するカブラー、米国特許第 4, 774, 181 号に記載の螢光色素を放出するカブラー等が挙げられる。

【0097】本発明に使用するカブラーは、種々の公知分散方法により感光材料に導入できる。水中油滴分散法に用いられる高沸点溶媒の例は米国特許第 2, 322, 927 号などに記載されており、水中油滴分散法に用いられる常圧での沸点が 175 ℃ 以上の高沸点有機溶剤の具体例としては、フタル酸エステル類（ジブチルフタレート、ジンクロヘキシルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、デシルフタレート、ビス（2, 4-ジマー-アミルフェニル）フタレート、ビス（2, 4-ジマー-アミルフェニル）イソフタレート、ビス（1, 1-ジエチルプロピル）フタレートなど）、リン酸またはホスホン酸のエステル類（トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、トリブтокシエチルホスフェート、トリクロロプロピルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルフェニルホスホネットなど）、安息香酸エステル類（2-エチルヘキシルベンゾエート、ドデシルベンゾエート、2-エチルヘキシル-p-ヒドロキシベンゾエートなど）、アミド類（N, N-ジエチルドекサンアミド、N, N-ジエチルラウリルアミド、N-テトラデシルビロリドンなど）、アルコール類またはフェノール類（イソステアリルアルコール、2, 4-ジマー-アミルフェノールなど）、脂肪族カルボン酸エステル類（ビス（2-エチルヘキシル）セバケート、ジオクチルアゼレート、グリセロールトリブチレート、イソステアリルラクテート、トリオクチルシトレイトなど）、アニリン誘導体（N, N-ジブチル-2-ブトキシエタノール、N-オクチルアニリンなど）、炭化水素類（パラフィン、ドデシルベンゼン、ジイソプロピルナフタレンなど）などが挙げられる。また補助溶剤としては、沸点が約 30 ℃ 以上、好ましくは 50 ℃ 以上約 160 ℃ 以下の有機溶剤などが使用でき、典型例としては酢酸エチル、酢酸アセチル、プロピオン酸エチル、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、2-エトキシエチルアセテート、ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。

【0098】ラテックス分散法の工程、効果および含浸用のラテックスの具体例は、米国特許第 4, 199, 363 号、西独特許出願（O.S.S）第 2, 541, 274

号及び同 2, 541, 230 号などに記載されている。また、これらのカブラーは前述の高沸点有機溶媒の存在下または不存在下でローダブルラテックスポリマー（例えば米国特許第 4, 203, 716 号）に含浸させて、または水不溶性かつ有機溶媒可溶性のポリマーに溶かして親水性コロイド水溶液に乳化分散させることができる。好ましくは、国際公開番号 WO 88/00723 号明細書の第 12 ~ 30 頁に記載の単独重合体または共重合体が用いられる。特にアクリルアミド系ポリマーの使用が色像安定化等の上で好ましい。本発明は種々のカラーフィルムに適用することができる。一般用もしくは映画用のカラーネガフィルム、スライド用もしくはテレビ用のカラー反転フィルム、カラーペーパー、直接ボジカラーフィルム、カラーボジフィルム及びカラー反転ペーパーなどを代表例として挙げることができる。本発明に使用できる適当な支持体は、例えば、前述の R D. No. 1 7 6 4 3 の 2 8 頁、及び同 No. 1 8 7 1 6 の 6 4 8 頁左欄に記載されている。

【0099】本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の全親水性コロイド層の膜厚の総和が 2.5 μm 以下、好ましくは 2.0 μm 以下であり、かつ膨潤速度  $T_{1/2}$  が 30 秒以下（好ましくは 1.5 秒以下）が好ましい。膜厚は、25 ℃ 相対湿度 55% 膜潤下（2 日）で測定した膜厚を意味し、膨潤速度  $T_{1/2}$  は、当該技術分野において公知の手法に従って測定することができる。例えば、エー・グリーン（A. Green）らによりフォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング（Photogr. Sc. I. Eng.）、19 卷、2 号、124 ~ 129 頁に記載の樹脂のスエロメーター（膨潤計）を使用することで測定でき。  $T_{1/2}$  は発色現像液で 30 ℃、3 分 15 秒処理した時に到達する最大膨潤膜厚の 90% を飽和膜厚とし、この 1/2 の膜厚に到達するまでの時間と定義する。膨潤速度  $T_{1/2}$  は、ペイントナーとしてのゼラチンに被膜剤を加えること、あるいは塗布後の経時条件を変えることによって調整することができる。また、膨潤率は 150 ~ 400% が好ましい。膨潤率とは、さきに述べた条件下での最大膨潤膜厚から、式：（最大膨潤膜厚 - 膜厚）/ 膜厚に従って計算できる。

【0100】前述のカラー写真感光材料は、前述の R D. No. 1 7 6 4 3 の 2 8 ~ 2 9 頁、及び同 No. 1 8 7 1 6 の 6 1 5 左欄 ~ 右欄に記載された通常の方法によって現像処理することができる。感光材料の現像処理に用いる発色現像液は、好ましくは芳香族第一級アミン系発色現像主薬を主成分とするアルカリ性水溶液である。この発色現像主薬としては、アミノフェノール系化合物も有用であるが、p-フェニレンジアミン系化合物が好ましく使用され、その代表例としては 3-メチル-4-アミノ-4-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-エチル-p-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-エチル-p-メタンスル

ホンアミドエチルアミリン、3-メチル-4-アミノ-  
N-エチル-β-メトキシエチルアミリン及びこれらの  
硫酸塩、塩酸塩もしくはヨートルエンスルホン酸塩など  
が挙げられる。これらの化合物は目的に応じ2種以上併用  
することもできる。

【0101】発色現像液は、アルカリ金属の炭酸塩、ホウ酸塩もしくはリン酸塩のようなpH緩衝剤、臭化物塩、沃化物塩、ベンズイミダゾール類、ベンゾチアゾール類もしくはメルカブト化合物のような現像抑制剤またはカブリ防止剤などを含むのが一般的である。また必要に応じて、ヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン、無硫酸塩ヒドロキシルアミン類、フェニルセミカルバジド類、トリエタノールアミン、カテコールスルホン酸類、トリエチレンジアミン(1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン)類の如き各種保湿剤、エチレングリコール、ジエチレングリコールのような有機溶剤、ベンジルアルコール、ポリエチレングリコール、四級アンモニウム塩、アミン類のような現像促進剤、色素形成カブラー、競争カブラー、ナトリウムボロンハイドライドのようなカブラセ剤、1-フェニル-3-ビラゾリドンのような補助現像主剤、粘性付与剤、アミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸、アルキルホスホン酸、ホスホノカルボン酸に代表されるような各種キレート剤(例えば、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルイミノジ酢酸、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸、ニトリロ-N,N,N-トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-N,N,N,N-テトラメチレンホスホン酸、エチレンジアミンジ(2-ヒドロキシフェニル酢酸)及びそれらの塩)、4,4'-ジアミノ-2,2'-ジスルホスチルベン系化合物のような蛍光増白剤、アルキルスルホン酸、アリールスルホン酸、脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸等の各種界面活性剤などを添加してもよい。

【0102】但し、ベンジルアルコールは公害性、調節性及び色汚染防止の点で実質的に含まない方が好ましい。ここで「実質的に」とは、発色現像液1リットル当たり2m以下(更に好ましくは全く含まない)を意味する。また反応処理を実施する場合は通常黑白現像を行ってから発色現像する。この黑白現像液には、ハイドロキノンなどのジヒドロキシベンゼン類、1-フェニル-3-ビラゾリドンなどの3-ビラゾリドン類またはN-メチル-β-アミノフェノールなどのアミノフェノール類など公知の黑白現像主剤を単独あるいは組み合わせて用いることができる。

【0103】これらの発色現像液及び黑白現像液のpHは9~12であることが一般的である。またこれらの現像液の補充量は、処理するカラー写真感光材料にもよるが、一般に感光材料1平方メートル当たり3リットル以

下であり、補充液中の臭化物イオン濃度を低減させておくことにより500m以下にすることもできる。特に、所謂高塩化銀感光材料を用いる場合には、発色現像液中の臭素イオンを低くし、塩化物イオンを比較的多くすることと写真性、処理性に優れ、写真性の変動を抑えることができる。そのような場合の補充量は、発色現像液でのオーバーフローが実質的になくなる感光材料1平方メートル当たり約2.0mまで減少させることができる。補充量を低減する場合には処理槽の空気との接触面積を小さくすることによって液の蒸発、空気酸化を防止することが好ましい。また現像液中の臭化物イオンの蓄積を抑える手段を用いることにより補充量を低減することもできる。

【0104】本発明の発色現像液の処理温度は、20~50℃で好ましくは30~45℃である。処理時間は、20秒~5分で、好ましくは30秒~3分であるが、高温高pHとし、かつ発色現像主剤を高濃度に使用することにより、更に処理時間の短縮を図ることもできる。発色現像後の写真乳剤層は通常漂白処理される。漂白処理は定着処理と同時に実行されるが(漂白定着処理)、更に処理の迅速化を図るため、漂白処理後漂白定着処理する処理方法でもよい。さらに二槽の連続した漂白定着浴で処理すること、漂白定着処理の前に定着処理すること、又は漂白定着処理後漂白処理することも目的に応じ任意に実施できる。漂白剤としては、本発明の化合物が用いられるが既知の漂白剤と本発明の効果をそことなわない程度に組み合せててもよい。組み合せて使用できる漂白剤としてはフェリシアン化物；重クロム酸塩；鉄(II)もしくはコバルト(II)の有機錯塩、例えばエチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサンジアミン四酢酸、メチルイミノ二酢酸、1,3-ジアミノプロパン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、などのアミノポリカルボン酸類もしくはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの鉄塩；臭素酸塩；過マンガン酸塩；ニトロベンゼン類などがあげられる。

【0105】これらの漂白液又は漂白定着液のpHは、通常6.5~8であるが、処理の迅速化のために、更に低いpHで処理することもできる。漂白液、漂白定着液及びそれらの前浴には、必要に応じて漂白促進剤を使用することができる。有用な漂白促進剤の具体例は、次の明細書に記載されている。米国特許第3,893,858号、西獨特許第1,290,812号、R 17129号(1978年7月)などに記載のメルカブト基またはジスルフィド基を有する化合物；特開昭50-140129号に記載のチアゾリジン誘導体；米国特許第3,706,561号に記載のチオ尿素誘導体；特開昭58-16,235号に記載の沃化物塩；西獨特許第2,748,430号に記載のポリオキシエチレン化合物類；特公昭45-8836号記載のポリアミン化合物

物：臭化物イオン等が使用できる。なかでもメルカブト基またはジスルフィド基を有する化合物が促進効果が大きい観点で好ましく、特に米特許第3,893,858号、西独特許第1,290,812号、特開昭53-95630号に記載の化合物が好ましい。更に、米国特許第4,552,834号に記載の化合物も好ましい。これらの漂白促進剤は感材中に添加してもよい。撮影用のカラー感光材料を漂白定着するときにこれらの漂白促進剤は特に有効である。漂白促進剤を漂白液または漂白定着液に使用する時の添加量は $1 \times 10^{-3} \sim 1$ モル/リットルが適当であり、 $1 \times 10^{-2} \sim 0.2$ モル/リットルが好ましい。

【0106】本発明の漂白定着液には臭化アンモニウムや塩化アンモニウムのような再ハロゲン化剤や硫酸アンモニウムなどのpH緩衝剤、硫酸アンモニウムなどの金属腐食防止剤など公知の添加剤を添加することができる。漂白定着液の保値剤として、亜硫酸塩や重亜硫酸塩あるいはカルボニル重亜硫酸付加物、スルフィン酸化合物を添加してもよい。また、安定性向上のために、アミノポリカルボン酸類や有機ホスホン酸系キレート剤（好ましくは、1-ヒドロキシエチレーヌ-1,1-ジホスホン酸及びN,N,N',N'-エチレンジアミンテトラホスホン酸）を含有することが好ましい。

【0107】漂白定着液には、更に、各種の蛍光増白剤、消泡剤、界面活性剤、ポリビニルビロリドン、メタノール等を含有させることができる。本発明の定着能を有する浴には本発明の化合物以外に、既知の定着剤を併用してもよい。定着剤としてはチオ硫酸塩、チオシアノ酸塩、チオ尿素類多量の沃化物塩等をあげることができる。本発明で用いられる定着液のpHは2~10であり、4~9が好ましい。脱銀工程における各処理液の攪拌はできるだけ強化されていることが、脱銀処理時間短縮の点から好ましい。攪拌手段としては、特開昭62-183460号や同62-183461号に記載のような方法などが挙げられ、噴流を衝突させる手段の場合は、衝突までの時間は感光材料が処理液に導入されてから15秒以内に行うのが好ましい。本発明において発色現像液から漂白定着液へのクロスオーバー時間（感光材料がカラー現像液から出て、漂白液に入るまでの空中時間）は、漂白カブリや感光材料表面の汚れ付着を改良する点で10秒以内が好ましい。ここで、漂白定着液の補充量としては、撮影用カラー感光材料（例えば、塗布銀量4~12g/m<sup>2</sup>）の場合には800ml/m<sup>2</sup>以下が好ましく、カラー印刷紙の場合は、60ml/m<sup>2</sup>以下が好ましい。

【0108】本発明に用いられるハロゲン化銀カラー写真感光材料は、脱銀処理後、水洗及び/又は安定工程を経るのが一般的である。水洗工程での水洗水量は、感光材料の特性（例えばカブラー等使用素材による）、用途、更には水洗水温、水洗タンクの数（段数）、向流、

順流等の補充方式、その他種々の条件によって広範囲に設定し得る。このうち、多段向流方式における水洗タンク数と水量の関係は、Journal of the Society of Motion Picture and Television Engineers 第64巻、P. 248~253（1955年6月号）に記載の方法で、求めることができる。

【0109】前記文献に記載の多段向流方式によれば、水洗水量を大幅に減少し得るが、タンク内における水の滞留時間の増加により、バクテリアが繁殖し、生成した浮遊物が感光材料に付着する等の問題が生じる。本発明のカラー感光材料の処理において、このような問題が解決策として、特開昭62-288838号に記載のCaイオン、Mgイオンを低減させる方法を極めて有効に用いることができる。また、特開昭57-8542号に記載のイソチアゾロン化合物やサイアベンダゾール類、塩素化イソシアヌール酸ナトリウム等の塩素系殺菌剤、その他ベンゾトリアゾール等、堺口博著「防菌防黴剤の化学」、衛生技術会編「微生物の被剤、殺菌、防黴技術」、日本防菌防黴学会編「防菌防黴剤事典」に記載の殺菌剤を用いることもできる。本発明の感光材料の処理における水洗水のpHは、4~9であり、好ましくは5~8である。水洗水温、水洗時間も、感光材料の特性、用途等で種々設定し得るが、一般には、15~45°Cで20秒~10分、好ましくは25~40°Cで30秒~5分の範囲が選択される。更に、本発明の感光材料は、上記水洗に代り、直接安定液によって処理することもできる。このような安定化処理においては、特開昭57-8543号、同58-14834号、同60-220345号に記載の公知の方法はすべて用いることができる。

【0110】又、前記水洗処理に続いて、更に安定化処理する場合もあり、その例として、撮影用カラー感光材料の最終浴として使用される、ホルマリン、ヘキサメチレンテトラミン、ヘキサヒドロトリアジンやN-メチロール化合物に代表される色素安定化剤を含有する安定浴を挙げることができる。この安定浴にも必要に応じてアンモニウム化合物、B1、A1などの金属化合物、蛍光増白剤、各種キレート剤、緩pH調節剤、緩衝剤、殺菌剤、防黴剤、アルカノールアミンや界面活性剤（シリコン系が好ましい。）を加えることができる。水洗工程もしくは安定化工程に用いられる水としては水道水のほかイオン交換樹脂などによってCaイオン、Mgイオン濃度を5mg/リットル以下に脱イオン処理した水やハロゲン、紫外線殺菌灯等によって殺菌された水を使用するのが好ましい。

【0111】上記水洗及び/又は安定液の補充量は、感光材料単位面積当たり前浴からの持ち込み量の1~50倍、好ましくは2~30倍、より好ましくは2~15倍である。この補充に伴うオーバーフロー液は脱銀工程他の工程において再利用することもできる。本発明のハロゲン化銀カラー感光材料には処理の簡略化及び迅速化の

目的で発色現像主剤を内蔵しても良い。内蔵するためには、発色現像主剤の各種ブレカーサーを用いるのが好ましい。例えば米国特許第3, 342, 597号記載のインドアニリン系化合物、同3, 342, 599号、R D No. 14, 850号及び同15, 159号記載のシップ塩基性化合物、同13, 924号記載のアルドール化合物、米国特許第3, 719, 492号記載の金属塩錯体、特開昭53-135628号記載のウレタン系化合物を挙げることができる。本発明のハロゲン化銀カラー感光材料は、必要に応じて、発色現像を促進する目的で、各種の1-フェニル-3-ビラブリドン類を内蔵しても良い。典型的な化合物は特開昭56-64339号、同57-144547号、及び同58-115438号等に記載されている。

【0112】本発明における各種処理液は10°C~50°Cにおいて使用される。通常は33°C~38°Cの温度が標準的であるが、より高温にして処理を促進し処理時間を短縮したり、逆により低温にして画質の向上や処理液の安定性の改良を達成することができる。また、感光材料の感銀のため米国特許第2, 226, 770号または米国特許第3, 674, 499号に記載のコバルト補助もしくは過酸化水素補助力を用いた処理を行ってもよい。

【0113】ハロゲン化銀カラー感光材料の1つの例として直接ポジ型ハロゲン化銀を用いたものがある。この感光材料を用いた処理について以下説明する。ハロゲン化銀カラー写真感光材料を像様露光の後、光又は造核剤によるかぶり処理を施した後又は施しながら、芳族族第一級アミン系発色現像薬を含むpH 1.1~5以下の表面現像液で発色現像、漂白・定着処理することにより像様ポジカラー画像を形成することも好ましい。この現像液のpHは1.1~10.0の範囲であるのが更に好ましい。

【0114】本発明におけるかぶり処理は、いわゆる「光かぶり法」と呼ばれる感光層の全面に第二の露光を与える方法及び「化学的かぶり法」と呼ばれる造核剤の存在下にて現像処理する方法のうちのどちらを用いててもよい。造核剤およびかぶり光の存在下で現像処理してもよい。また、造核剤を含有する感光材料をかぶり露光してもよい。光かぶり法に関する、前記の特開昭61-253716号特開書第47頁4行~49頁5行に記載されており、本発明に用いる造核剤に関する記載は特開書第49頁6行~67頁2行に記載されており、特に一般式〔N-1〕と〔N-2〕で表わされる化合物の使用が好ましい。これらの具体例としては、特開書第56~58頁に記載の〔N-1-1〕~〔N-1-10〕と

同明細書第63~66頁に記載の〔N-11-1〕~〔N-11-12〕の使用が好ましい。

【0115】本発明に用いる過移促進剤に関しては、同明細書第68頁11行~71頁3行に記載されており、特にこの具体例としては、同第69~70頁に記載の〔A-1〕~〔A-13〕の使用が好ましい。

#### 【0116】

【発明の効果】本発明の方法により、脱銀性に優れ、漂白カブリの少ないハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法を行うことができる。特に、本発明により低補充化しても定着が遅れることのない処理方法を行うことができる。また、定着液の液安定性も改良することができ、沈殿を大幅に少なくすることができる。

#### 【0117】

【実施例】以下に実施例をもって本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0118】実施例1

ポリエチレンで両面ラミネートした紙支持体の上に以下に示す構成の多層カラー印画紙を作製した。塗布液は下記のようにして調製した。

##### 第一塗布液調製

イエローカブラー (E×Y) 1.9, 1g やび色像安定剤 (C o d - 1) 4.4g やび色像安定剤 (C p d - 7) 0.7g に酢酸エチル 2.7, 2cc やび溶媒 (S o l v - 1) 8.2g を加え溶解し、この溶液を 1.0% ドデシルベンゼンスルホナトリウム 8cc を含む 1.0% ゼラチン水溶液 1.85cc に乳化分散させた。一方塗化銀乳剤 (立方体、平均粒子サイズ 0.88 μm のものと 0.70 μm のものとの 3:7 混合物 (銀モル比)。粒子サイズ分布の変動係数は 0.08 と 0.10、各乳剤とも裏化銀 0.2 モル% を粒子表面に局在含有) に下記に示す青感性増感色素を銀 1 モルあたり大サイズ乳剤に対しては、それぞれ 2.0 × 10<sup>-4</sup> モル加え、また小サイズ乳剤に対しては、それぞれ 2.5 × 10<sup>-4</sup> モル加えた後に硫酸増感を施したものを作製した。前記の乳化分散物とこの乳剤とを混合溶解し、以下に示す組成になるように第一塗布液を調製した。

【0119】第二層から第七層用の塗布液も第一層塗布液と同様の方法で調製した。各層のゼラチン塗化銀としては、1-オキシ-3, 5-ジクロロ-5-トリアジンナトリウム塩を用いた。各層の分光増感色素として下記のものを用いた。

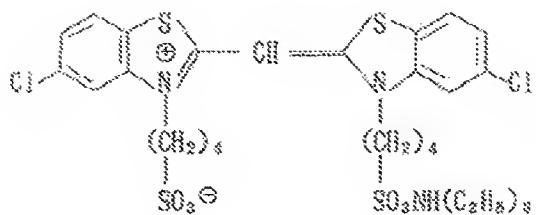
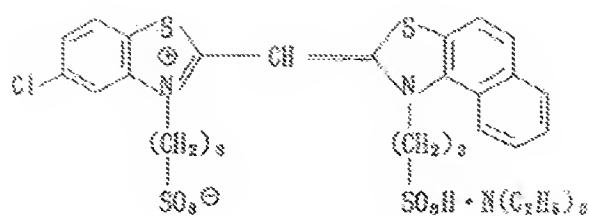
##### 青感性乳剤層

#### 【0120】

#### 【化44】

68

70



(ハロゲン化銀 1 モル当たり、大サイズ乳剤に対しては各々  $2.0 \times 10^{-4}$  モル、また小サイズ乳剤に対しては各々  $2.5 \times 10^{-4}$  モル)

【0121】 緊急性乳剤  
【0122】

【化45】

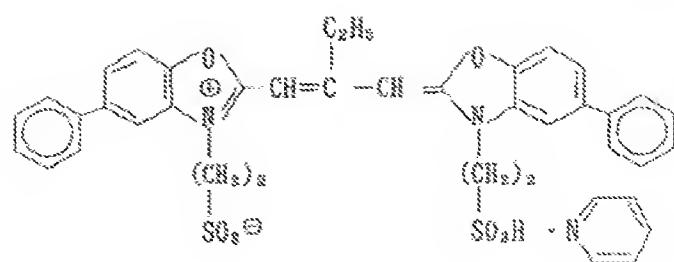
36

49

50

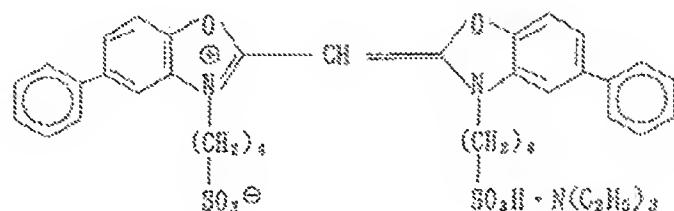
71

72



(ハロゲン化銀1モル当たり、大サイズ乳剤に対しては $4.0 \times 10^{-4}$ モル、  
小サイズ乳剤に対しては $5.6 \times 10^{-4}$ モル)

および

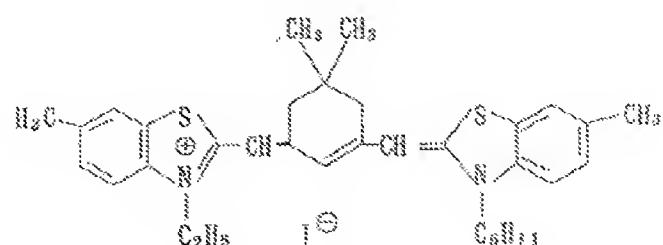


(ハロゲン化銀1モル当たり、大サイズ乳剤に対しては $7.0 \times 10^{-5}$ モル、  
また小サイズ乳剤に対しては $1.0 \times 10^{-5}$ モル)

【0123】赤感性乳剤層

【0124】

【化46】



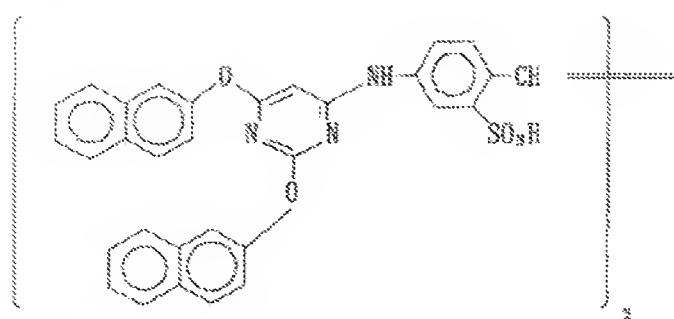
(ハロゲン化銀1モル当たり、大サイズ乳剤に対しては $0.9 \times 10^{-4}$ モル、  
また小サイズ乳剤に対しては $1.1 \times 10^{-4}$ モル)

【0125】赤感性乳剤層に対しては、下記の化合物を  
ハロゲン化銀1モル当たり $2.6 \times 10^{-4}$ モル添加し  
た。

【0126】

【化47】

73

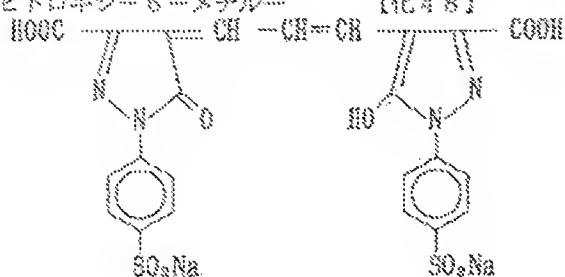


74

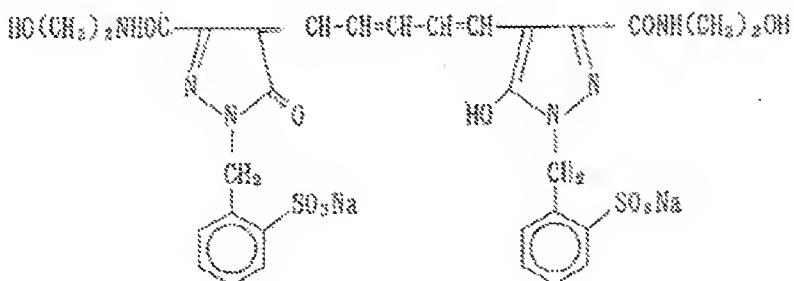
【0127】また、青感性乳剤層、緑感性乳剤層、赤感性乳剤層に対し、1-（5-メチルウレイドフェニル）-5-メルカプトテトラゾールをそれぞれハロゲン化銀1モル当たり、 $1 \times 10^{-4}$ モルと $2 \times 10^{-4}$ モル添加した。イラジエーション防止のために乳剤層に下記の染料を添加した。

【0128】

【化48】



および



【0129】（構成）以下に各層の組成を示す。数字は塗布量（g/m<sup>2</sup>）を表す。ハロゲン化銀乳剤は総換算塗布量を表す。

支持体

第一層（青感性）

硝酸銀臭化銀乳剤	0.30
ゼラチン	1.86

イエローカラー（E×Y）	0.82
--------------	------

色像安定剤（C p d-1）	0.19
----------------	------

溶媒（S o l v-1）	0.35
---------------	------

色像安定剤（C p d-7）	0.00
----------------	------

第二層（緑色防止層）

ゼラチン	0.90
------	------

緑色防止剤（C p d-5）	0.08
----------------	------

ポリエチレンラミネート紙

〔第一層側のポリエチレンに白色顔料（TiO<sub>2</sub>）と青味染料（翠青）を含む〕

【0130】

75

76

溶媒 (S o 1 v-1)  
溶媒 (S o 1 v-4)

0, 1.0  
0, 0.8

【0131】

## 第三層（緑感層）

塩素化銀乳剤（立方体、平均粒子サイズ0.55 μmのものと、0.39 μmのものとの1:3混合物（A gモル比）、粒子サイズ分布の変動係数は0.10と0.08、各乳剤ともA g B r 0.8モル%を粒子表面に局在含有させた）  
ゼラチン  
マゼンタカブラー（E x M）  
色像安定剤（C p d-2）  
色像安定剤（C p d-3）  
色像安定剤（C p d-4）  
色像安定剤（C p d-9）  
溶媒（S o 1 v-2）  
0, 1.2  
1, 2.4  
0, 2.0  
0, 0.3  
0, 1.6  
0, 0.2  
0, 0.2  
0, 4.0

## 第四層（紫外線吸収層）

ゼラチン  
紫外線吸収剤（U V-1）  
漏色防止剤（C p d-5）  
溶媒（S o 1 v-5）  
1, 5.8  
0, 4.7  
0, 0.5  
0, 2.4

【0132】

## 第五層（赤感層）

塩素化銀乳剤（立方体、平均粒子サイズ0.58 μmのものと、0.45 μmのものとの1:4混合物（A gモル比）、粒子サイズ分布の変動係数は0.09と0.11、各乳剤ともA g B r 0.6モル%を粒子表面に局在含有させた）  
ゼラチン  
シアンカブラー（E x C）  
色像安定剤（C p d-6）  
色像安定剤（C p d-7）  
色像安定剤（C p d-8）  
溶媒（S o 1 v-6）  
0, 2.3  
1, 3.4  
0, 3.2  
0, 1.7  
0, 4.0  
0, 0.4  
0, 1.5

## 第六層（紫外線吸収層）

ゼラチン  
紫外線吸収剤（U V-1）  
漏色防止剤（C p d-5）  
溶媒（S o 1 v-5）  
0, 5.3  
0, 1.6  
0, 0.2  
0, 0.8

## 第七層（保護層）

ゼラチン  
ポリビニルアルコールのアクリル酸性共重合体（変性度17%）  
溶剤パラフィン  
1, 3.3  
0, 1.7  
0, 0.3

【0133】以下に上記で使用した化合物について列記  
する。

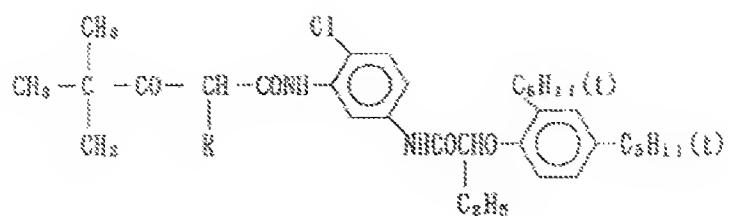
【0134】

【化49】

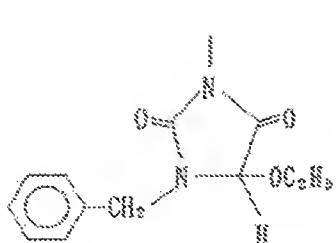
77

78

(R×Y) イエローカブラー

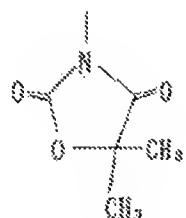


R =



と

R =



との 1:1 混合物 (モル比)

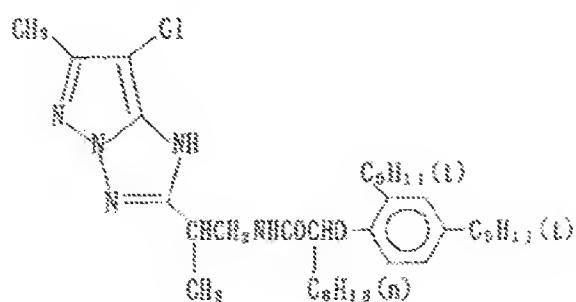
〔0+3.5〕

〔化50〕

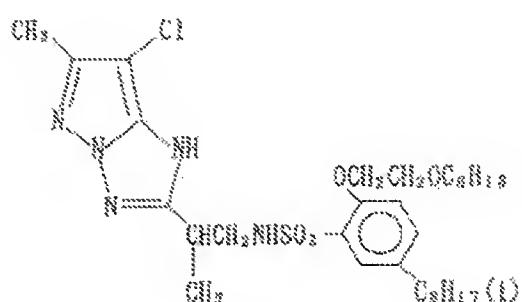
79

80

(E×M) マゼンタカラーラー



と



の1:1混合物(モル比)

【0136】

【化31】

30

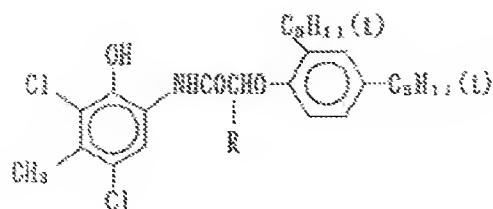
40

50

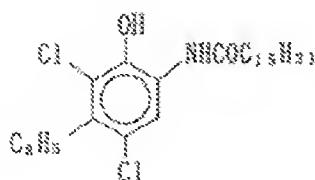
63

62

## (E x C) シアンカブラー

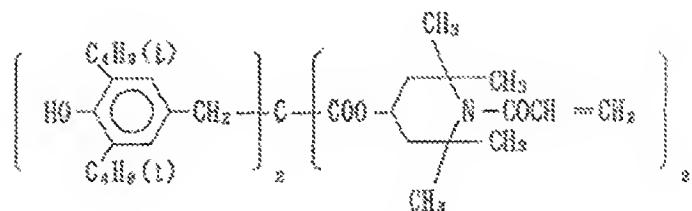
 $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$  と  $\text{C}_4\text{H}_9$ 

と



の各々重量で 2 : 4 : 4 の混合物

## (C p d - 1) 色像安定剤



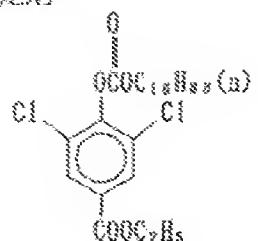
〔0137〕

〔化52〕

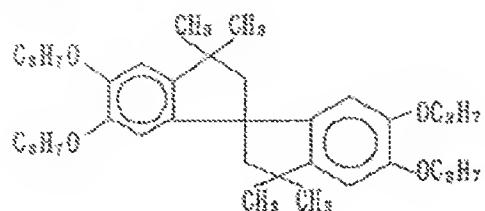
83

84

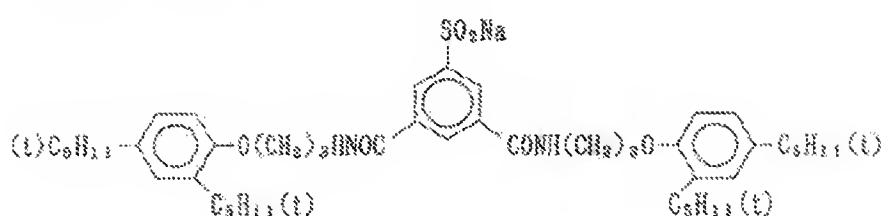
## (C p d - 2) 色像安定剤



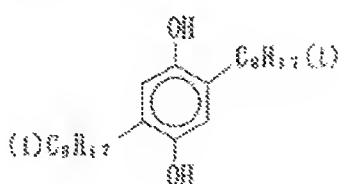
## (C p d - 3) 色像安定剤



## (C p d - 4) 色像安定剤



## (C p d - 5) 漂色防止剤



〔0138〕

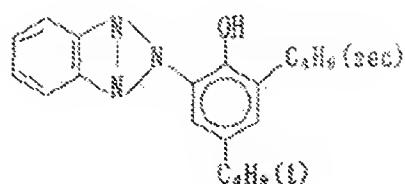
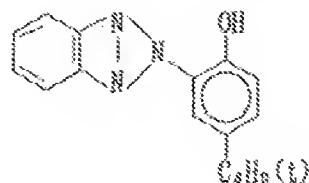
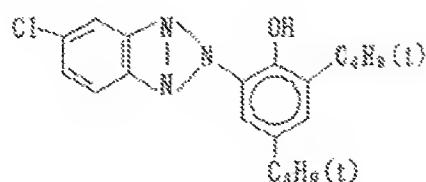
〔化53〕

40

85

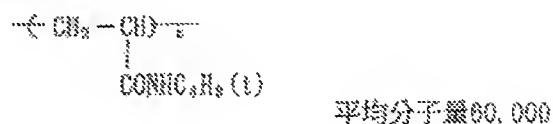
86

## (C p d - 6) 色像安定剤



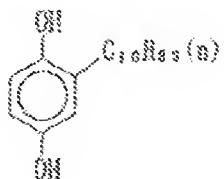
◎ 2 : 4 : 4 混合物 (重量比)

## (C p d - 7) 色像安定剤



平均分子量60,000

## (C p d - 8) 色像安定剤



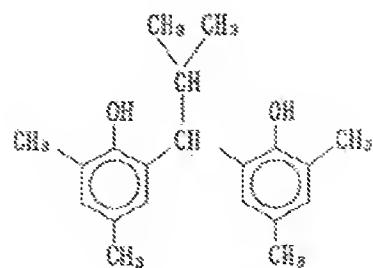
[0130]

- 39 - [化54]

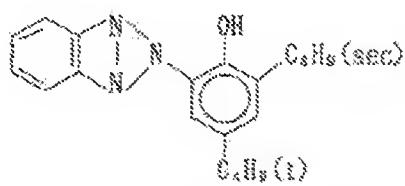
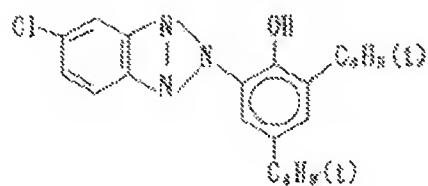
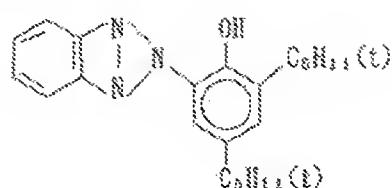
87

88

## (C p d - 9) 色素安定剤



## (U V - 1) 紫外線吸収剤

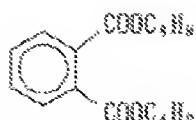


◎ 4 : 2 : 4 混合物 (重量比)

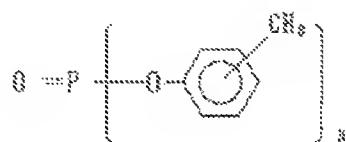
[01401]

【化55】

## (Solv-1) 溶媒

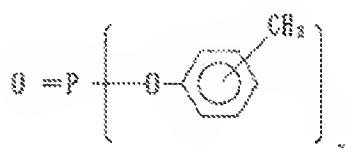


## (Solv-2) 溶媒



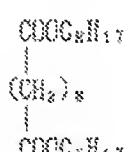
の2:1混合物(容積比)

## (Solv-4) 溶媒



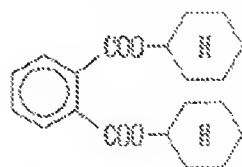
【0141】

## (Solv-5) 溶媒



【化66】

## (Solv-6) 溶媒



【0142】上記の様にして作製した試料に裁断後、像  
様露光を与え、ベーパー処理機を用い、下記の処理工程  
にて露白定着液の補充量が、タンク容量の二倍になるま  
で連続処理(ランニングテスト)を行った。また、その

後、白色露光を与えた試料を作製し、同処理工程の処理  
を行った。

40 【0143】

処理工程	温 度	時 間	補充液	タンク容量(リットル)
カラー現像	3.9℃	4.5秒	7.0ml	2.0
露白定着	3.5℃	3.0秒	6.0ml*	2.0
リンス①	3.5℃	2.0秒	—	1.0
リンス②	3.5℃	2.0秒	—	1.0
リンス③	3.5℃	2.0秒	360ml	1.0
乾燥	8.0℃	6.0秒		

(リンス③→①への3タンク逆流方式とした)

\* 感光材料1m<sup>2</sup>あたりの補充量

\* \* 上記6.0mlに加えて、リンス①より感光材料1gあたり12.0mlを  
流しこんだ

## 【0144】

カラー現像液	タンク液	補充液
水	7.00ml	7.00ml
ジエチレントリアミンジ酢酸	0.4g	0.4g
N, N, N-トリメチレンホスホン酸	4.0g	4.0g
1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸	0.4g	0.4g
トリエタノールアミン	12.0g	12.0g
塩化カリウム	6.5g	—
臭化カリウム	0.03g	—
炭酸カリウム	27.0g	27.0g
感光増白剤 (昭和化成 48 住友化学製)	1.0g	3.0g
硫酸ナトリウム	0.1g	0.1g
N, N-ビス (スルホエチル) ヒドロキシルアミン	10.0g	13.0g
N-エチル- $\alpha$ - (β-メタンスルホニアミドエチル) -3-メチル-4-アミノアニリン硫酸塩	5.0g	11.5g
水を加えて	100.0ml	100.0ml
pH (25°C)	10.10	11.10

## 【0145】

20	タンク液	補充液
漂白定着液		
水	50.0ml	100.0ml
定着剤 (表1参照)	0.5モル	1.25モル
一般式Bの化合物	0.05モル	0.125モル
硫酸アンモニウム	4.0g	10.0g
(定着剤がチオ硫酸アンモニウムの場合のみ使用)		
漂白剤 (表1参照)	0.15モル	0.37モル
キレート剤 (漂白剤と同種のもの)	0.02モル	0.04モル
臭化アンモニウム	4.0g	7.5g
硝酸 (6.7%)	3.0g	6.5g
水を加えて	100.0ml	100.0ml
pH (25°C) (酢酸、アンモニアにて調整)	5.8	5.6

## 【0146】リンス液 (タンク液と補充液は同じ)

イオン交換水 (カルシウム、マグネシウム各々3ppm 以下)

【0147】(溶解性能の評価) ランニング処理後処理した白色露光フィルムについて、露光X線分析装置を用いて残存銀塩の測定を行った。

【0148】(漂白かぶりの評価) ランニング処理終了

際の試料 (像様露光したフィルム) について、富士写

マゼンタの最小濃度 (5%Δ) を測定した。

【0149】(液安定性の評価) ランニング処理後の漂白定着液について、沈殿の有無を目視で調べた。評価は次のような判断基準で決めた。

沈殿なし: ○、○~△は実用上許容レベル内である。少量の沈殿: △、多量の沈殿: ×

結果を表1に示す。

## 【0150】

## 【表1】

表1

No.	漂白剤 (Fe(III)塩)	接着剤	一般式 B	残存銀量 μg/cm <sup>2</sup>	残り (Days)	漂白定着 液の沈殿	備考
1	EDTA	ATS	—	8.5	0.15	△	比較例
2	1,3-PDTA	〃	—	1.1	0.25	×	〃
3	III-5	〃	—	1.0	0.14	×	〃
4	IV-2	〃	—	1.0	0.13	×	〃
5	EDTA	A-1	—	6.6	0.18	○～△	〃
6	1,3-PDTA	〃	—	1.0	0.26	○～△	〃
7	III-5	〃	—	0.6	0.08	○～△	本発明
8	IV-2	〃	—	0.7	0.09	○～△	〃
9	EDTA	ATS/A-1	—	1.0	0.14	△	比較例
10	1,3-PDTA	〃	—	0.5	0.25	×	〃
11	III-5	〃	—	0.2	0.08	○～△	本発明
12	IV-2	〃	—	0.1	0.09	○～△	〃
13	III-5	〃	B-1	0.2	0.08	○	〃
14	IV-2	〃	〃	0.1	0.09	○	〃
15	EDTA	ATS/A-2	—	1.0	0.15	△	比較例
16	1,3-PDTA	〃	—	0.8	0.28	×	〃
17	I-2	〃	—	0.2	0.08	○～△	本発明
18	II-3	〃	—	0.1	0.09	○～△	〃
19	I-2	〃	B-2	0.2	0.09	○	〃
20	II-3	〃	〃	0.1	0.09	○	〃

ATS:チオ硫酸アンモニウム, ATSと一般式Aを併用した場合はそれぞれ

0.45モル、0.05モル添加した。

【0151】表1よりわかるように、本発明に従えば、脱銀性、漂白カブリ、漂白定着液の安定性のいずれにも良好な結果が得られることがわかる。特にA-T5と本発明の一級式Aの化合物を併用すると、脱銀性がさらに改良され、一般式Aの化合物の共存により漂白定着液での沈殿も全くなくなる。

#### 【0152】実施例2

実施例1において、III-5の漂白剤を化合物I-1、I-4、I-6、I-7、I-12、I-13、II-2、II-4-1、II-2、III-6、III-7、III-11、III-18、III-19、IV-1、IV-4、IV-5、V-1、V-2のFe(III)塩にそれぞれ代えて、実施例1と同様の試験を行った。結果、実施例1と同様、良好な結果が得られた。

#### 【0153】実施例3

##### 第1層:ハレーション防止層

黒色コロイド銀

ゼラチン

実施例1において、A-1の接着剤をA-11、A-27、A-36にそれぞれ代えて、実施例1と同様の試験を行った。結果、実施例1と同様、良好な結果が得られた。

#### 【0154】実施例4

下塗りを施した三酢酸セルロースフィルム支撑体上に、下記に示すような組成の各層よりなる多層カラーフラッシュである試料10-1を作成した。

(感光層の組成) 塗布量はハロゲン化銀およびコロイド銀についてはg/m<sup>2</sup>単位で表した銀の量を、またカブリ、添加剤およびゼラチンについてはg/m<sup>2</sup>単位で表した量を、また増感色素については同一層内のハロゲン化銀1モルあたりのモル数で示した。

#### 【0155】

銀塗布量 0.20

2.20

85

96

UV-1	0, 11
UV-2	0, 20
Cpd-1	4, 0×10 <sup>-3</sup>
Cpd-2	1, 9×10 <sup>-4</sup>
Solv-1	0, 30
Solv-2	1, 2×10 <sup>-4</sup>

## 第2層：中間層

微粒子沃堿化銀 (Ag I 1.0モル%、球相当径0.07μm)

銀塗布量	0, 15
ゼラチン	1, 06
BxC-4	6, 0×10 <sup>-3</sup>
Cpd-3	2, 0×10 <sup>-4</sup>

【0156】

## 第3層：第1赤感乳剤層

沃堿化銀乳剝 (Ag I 5.0モル%、表面高Ag I型、球相当径0.09μm  
、球相当径の変動係数2.1%、平板状粒子、直徑/厚み比7.5)

銀塗布量	0, 42
------	-------

沃堿化銀乳剝 (Ag I 4.0モル%、内部高Ag I型、球相当径0.04μm  
、球相当径の変動係数1.8%、十四面体粒子)

銀塗布量	0, 40
ゼラチン	1, 90
BxS-1	4, 5×10 <sup>-3</sup> モル
BxS-2	1, 5×10 <sup>-4</sup> モル
BxS-3	4, 0×10 <sup>-5</sup> モル
BxC-1	0, 65
BxC-3	1, 0×10 <sup>-3</sup>
BxC-4	2, 3×10 <sup>-4</sup>
Solv-1	0, 32

## 第4層：第2赤感乳剤層

沃堿化銀乳剝 (Ag I 8.5モル%、内部高Ag I型、球相当径1.0μm  
、球相当径の変動係数2.5%、板状粒子、直徑/厚み比3.0)

銀塗布量	0, 85
ゼラチン	0, 91
BxS-1	3, 0×10 <sup>-4</sup> モル
BxS-2	1, 0×10 <sup>-5</sup> モル
BxS-3	3, 0×10 <sup>-6</sup> モル
BxC-1	0, 13
BxC-2	6, 2×10 <sup>-7</sup>
BxC-4	4, 0×10 <sup>-8</sup>
Solv-1	0, 10

## 第5層：第3赤感乳剤層

沃堿化銀乳剝 (Ag I 11.3モル%、内部高Ag I型、球相当径1.4μm  
、球相当径の変動係数2.8%、板状粒子、直徑/厚み比6.0)

銀塗布量	1, 50
ゼラチン	1, 20
BxS-1	2, 0×10 <sup>-4</sup> モル
BxS-2	6, 0×10 <sup>-6</sup> モル
BxS-3	2, 0×10 <sup>-7</sup> モル
BxC-2	8, 5×10 <sup>-8</sup>
BxC-5	7, 3×10 <sup>-9</sup>

87

88

S o 1 v-1	0, 12
S o 1 v-2	0, 12
第6層：中間層	
ゼラチン	1, 00
C p d-4	8, 0×10 <sup>-7</sup>
S o 1 v-1	8, 0×10 <sup>-7</sup>

【0157】

## 第7層：第1銀感乳剤層

沃奥化銀乳剤 (Ag I 5.0モル%、内部高Ag I型、球相当径0.9μm  
、球相当径の変動係数21%、平板状粒子、直徑/厚み比7.0)

銀塗布量 0.28

沃奥化銀乳剤 (Ag I 4.0モル%、内部高Ag I型、球相当径0.4μm  
、球相当径の変動係数18%、十四面体粒子)

銀塗布量 0.16

ゼラチン	1, 20
E x S-4	5, 0×10 <sup>-4</sup> モル
E x S-5	2, 0×10 <sup>-4</sup> モル
E x S-6	1, 0×10 <sup>-4</sup> モル
E x M-1	0, 80
E x M-2	0, 10
E x M-5	3, 5×10 <sup>-3</sup>
S o 1 v-1	0, 20
S o 1 v-3	3, 0×10 <sup>-2</sup>

【0158】

## 第8層：第2銀感乳剤層

沃奥化銀乳剤 (Ag I 8.5モル%、内部高Ag I型、球相当径1.0μm  
、球相当径の変動係数25%、板状粒子、直徑/厚み比3.0)

銀塗布量 0.57

ゼラチン	0, 45
E x S-4	3, 5×10 <sup>-4</sup> モル
E x S-5	1, 4×10 <sup>-4</sup> モル
E x S-6	7, 0×10 <sup>-5</sup> モル
E x M-1	0, 12
E x M-2	7, 1×10 <sup>-3</sup>
E x M-3	3, 5×10 <sup>-2</sup>
S o 1 v-1	0, 15
S o 1 v-3	1, 0×10 <sup>-2</sup>

## 第9層：中間層

ゼラチン	0, 50
S o 1 v-1	2, 0×10 <sup>-2</sup>

## 第10層：第3銀感乳剤層

沃奥化銀乳剤 (Ag I 11.3モル%、内部高Ag I型、球相当径1.4μm  
、球相当径の変動係数28%、板状粒子、直徑/厚み比6.0)

銀塗布量 1.30

ゼラチン	1, 20
E x S-4	2, 0×10 <sup>-4</sup> モル
E x S-5	8, 0×10 <sup>-4</sup> モル
E x S-6	8, 0×10 <sup>-5</sup> モル
E x M-4	4, 5×10 <sup>-3</sup>
E x M-6	1, 0×10 <sup>-2</sup>

89

100

E × C - 2	4. 5 × 1 0 <sup>-3</sup>
C p d - 5	1. 0 × 1 0 <sup>-3</sup>
S o l v - 1	0. 2 0

【0159】

## 第11層：イエローフィルター層

ゼラチン	0. 5 0
C p d - 6	5. 2 × 1 0 <sup>-3</sup>
S o l v - 1	0. 1 2

## 第12層：中間層

ゼラチン	0. 4 5
C p d - 3	0. 1 0

【0160】

## 第13層：第1青感乳剤層

沃溴化銀乳剤 (A g I - 2モル%、均一A g I型、球相当径0. 55 μm、球相当径の変動係数2.5%、平板状粒子、直徑／厚み比7. 0)

銀塗布量	0. 2 0
ゼラチン	1. 0 0
E × S - 7	3. 0 × 1 0 <sup>-4</sup> モル
E × Y - 1	0. 6 0
E × Y - 2	2. 3 × 1 0 <sup>-3</sup>
S o l v - 1	0. 1 5

## 第14層：第2青感乳剤層

沃溴化銀乳剤 (A g I - 19. 0モル%、内部高A g I型、球相当径1. 0 μm、球相当径の変動係数1.6%、八面体粒子)

銀塗布量	0. 1 9
ゼラチン	0. 3 5
E × S - 7	2. 0 × 1 0 <sup>-4</sup> モル
E × Y - 1	0. 2 2
S o l v - 1	7. 0 × 1 0 <sup>-3</sup>

【0161】

36

## 第15層：中間層

銀粒子沃溴化銀 (A g I - 2モル%、均一A g I型、球相当径0. 13 μm)	銀塗布量	0. 2 0
ゼラチン		0. 3 6

## 第16層：第3青感乳剤層

沃溴化銀乳剤 (A g I - 14. 0モル%、内部高A g I型、球相当径1. 7 μm、球相当径の変動係数2.8%、板状粒子、直徑／厚み比5. 0)

銀塗布量	1. 6 5
ゼラチン	1. 0 0
E × S - 8	1. 5 × 1 0 <sup>-3</sup> モル
E × Y - 1	0. 2 1
S o l v - 1	7. 0 × 1 0 <sup>-3</sup>

【0162】

## 第17層：第1保護層

ゼラチン	1. 8 0
UV - 1	0. 1 3
UV - 2	0. 2 1
S o l v - 1	1. 0 × 1 0 <sup>-3</sup>
S o l v - 2	1. 0 × 1 0 <sup>-2</sup>

## 第18層：第2保護層

微粒子塩化銀 (球粒直径 0.07 μm)

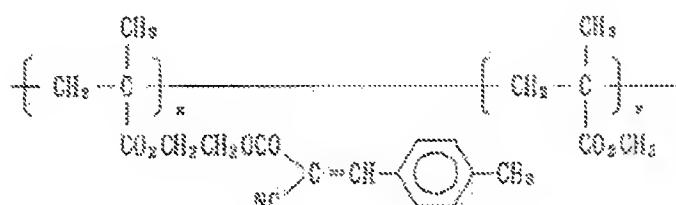
	銀粒密度
ゼラチン	0.36
B-1 (直径 1.5 μm)	0.70
B-2 (直径 1.5 μm)	$2.0 \times 10^4$
B-3	0.15
W-1	$3.0 \times 10^4$
H-1	2.0
Cpd-7	0.35
UV-1	1.00

【0163】こうして作成した試料には、上記の他に、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン (ゼラチンに対して平均200 ppm)、n-ブチル-p-ヒドロキシベンゾエート (平均1,000 ppm)、および2-フェノキシエタノール (平均10,000 ppm) が添加された。さらにB-4、B-5、W-2、W-3、F-1、F-2、F-3、F-4、F-5、F-6、F-

UV-1、F-8、F-9、F-10、F-11、F-12、F-13 および鉄酸、鉛酸、金酸、白金酸、イリジウム酸、ロジウム酸が含有されている。以下に上記で使用した化合物について列記する。

## 【0164】

## 【化57】

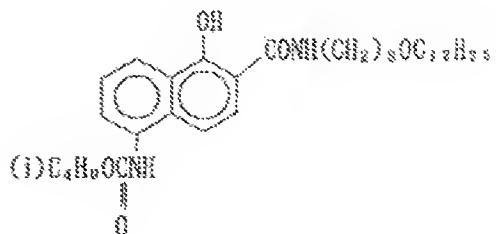


x : y = 7 / 3 (重量比)

## UV-2



## ExC-1

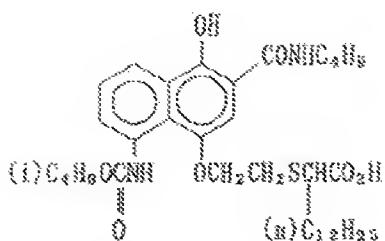


## 【0165】

## 【化58】

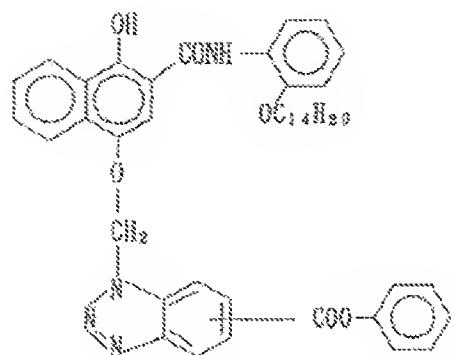
103

B x C - 2

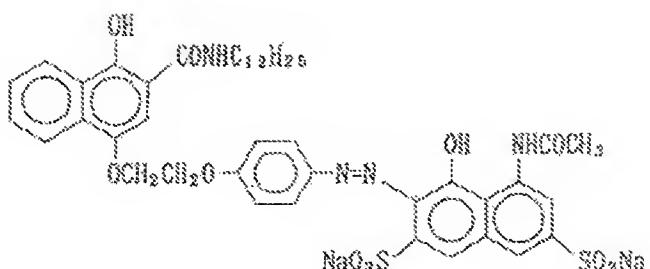


104

B x C - 3



B x C - 4



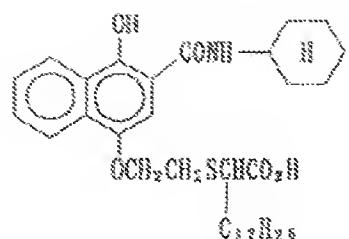
[0166]

[4759]

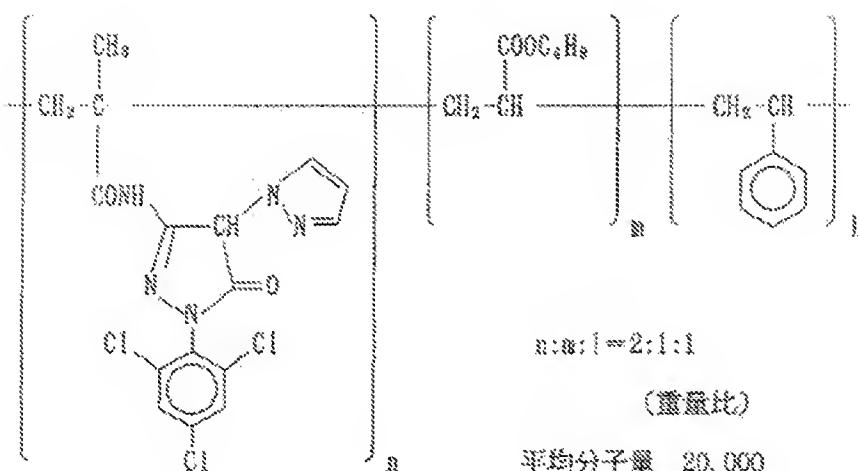
105

106

E × C = 5



E × M = 1

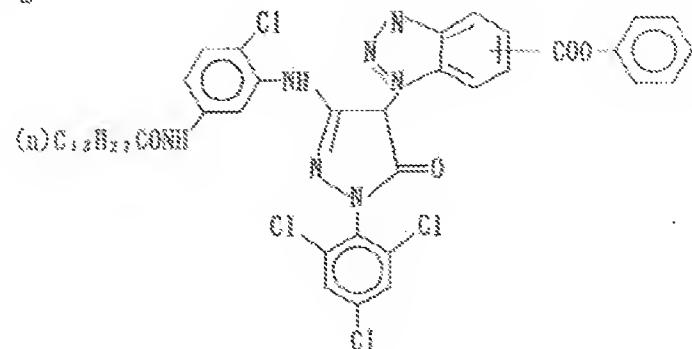


[0167]

m [化60]

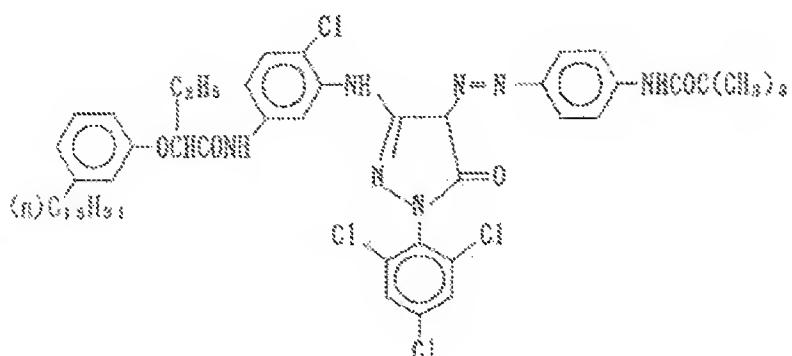
四

[27]

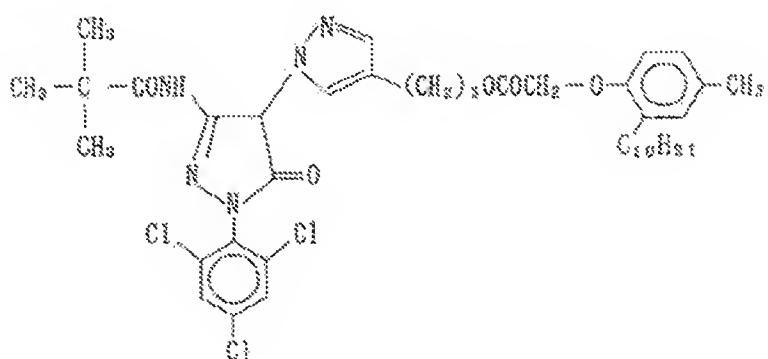


۲۷

卷之三



卷之三



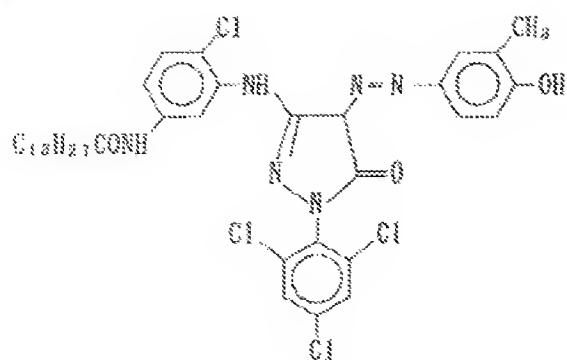
2000-0026

1000 2000 3000

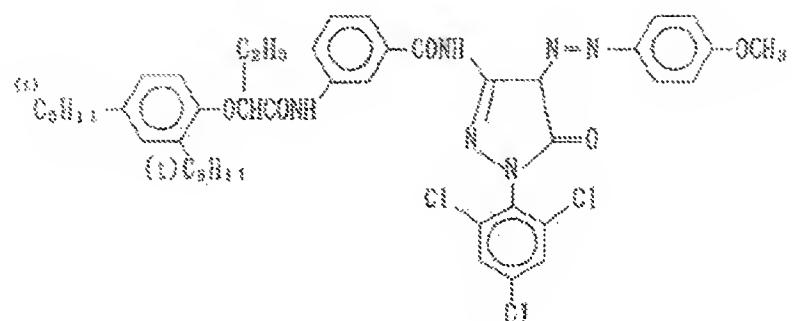
100

110

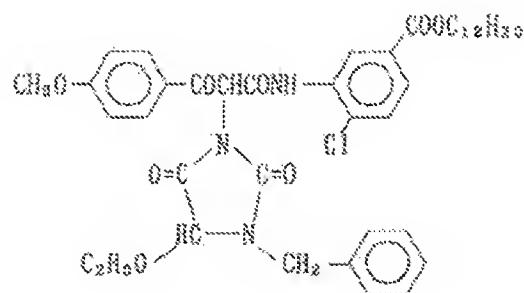
E × M = 5



E × M = 6



E × Y = 1

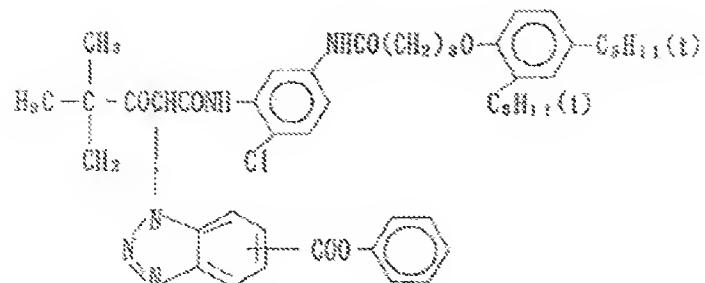


[0169]

[化62]

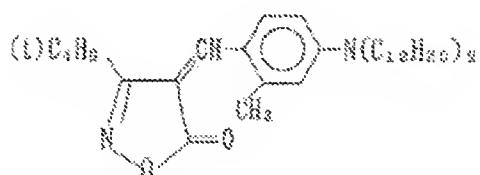
三

卷之三

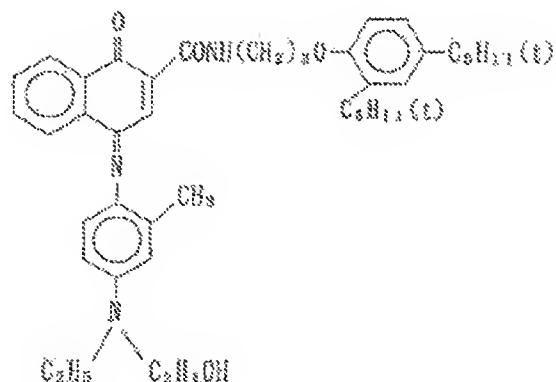


873

C. G. ODE



Copy 2



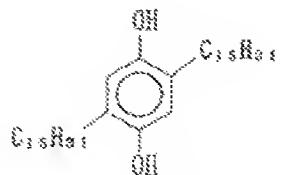
10370

1950-51

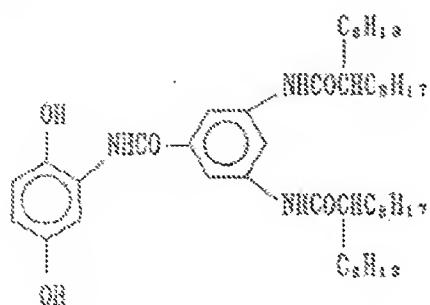
143

144

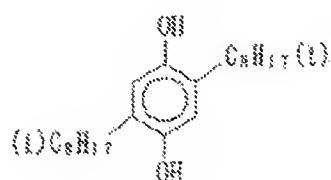
Cp.d=3



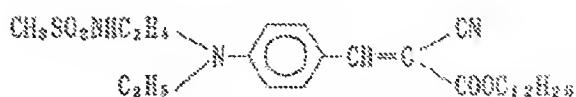
Cp.d=4



Cp.d=5



Cp.d=6



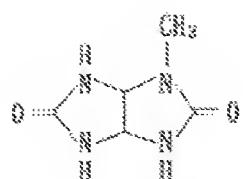
[0171]

[化64]

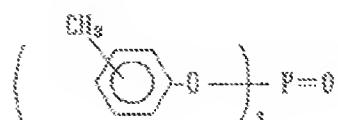
135

116

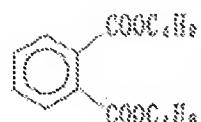
C p d - 7



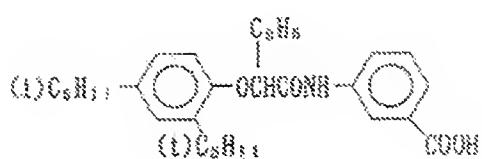
S o l v - 1



S o l v - 2



S o l v - 3

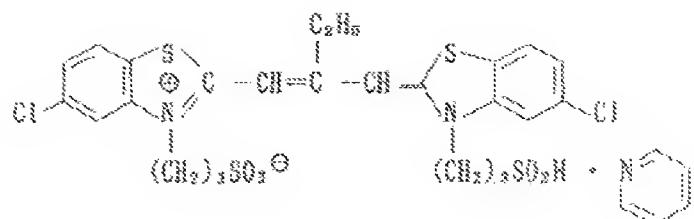


【0172】

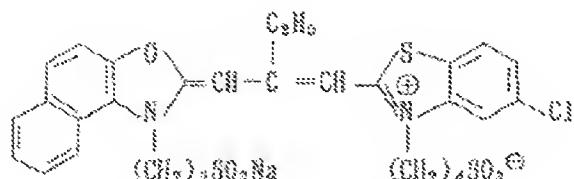
≈ 【化6-5】

117

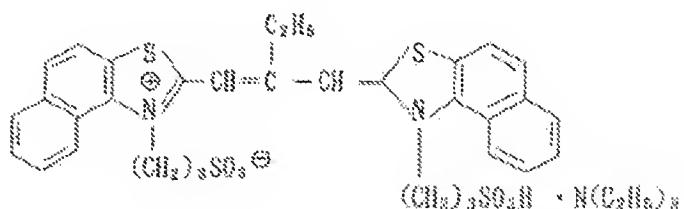
E x S = 1



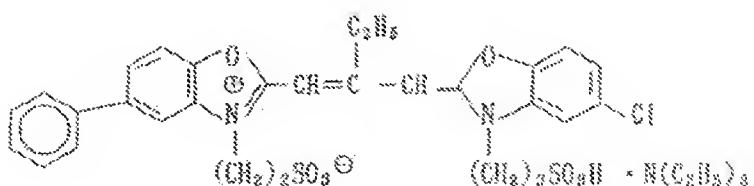
E x S = 2



E x S = 3



E x S = 4



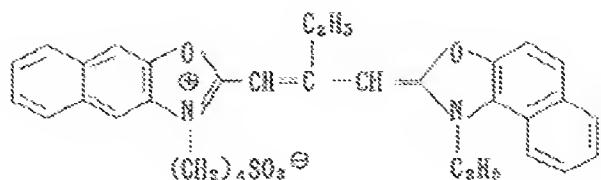
[0.173]

[0.66]

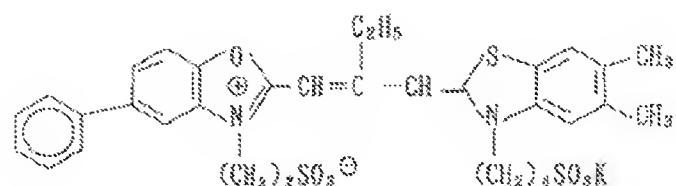
218

129

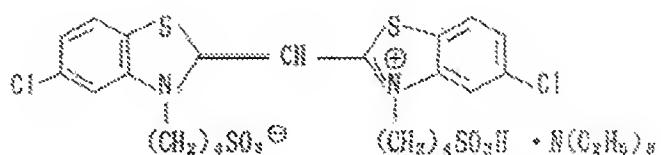
E x S = 5



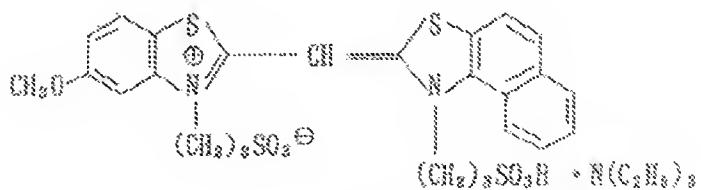
E x S = 6



E x S = 7



E x S = 8

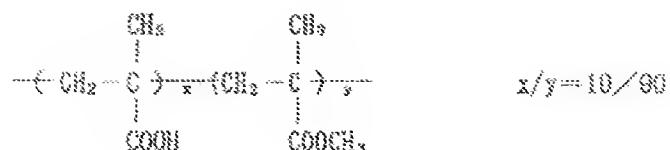


〔0174〕

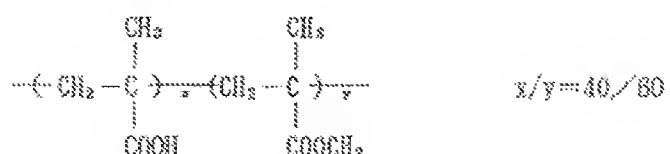
〔比67〕

121

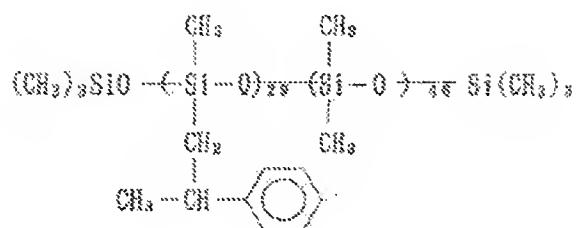
B-1



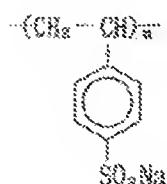
B-2



B-3

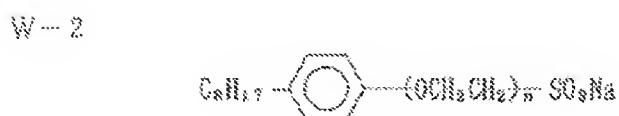
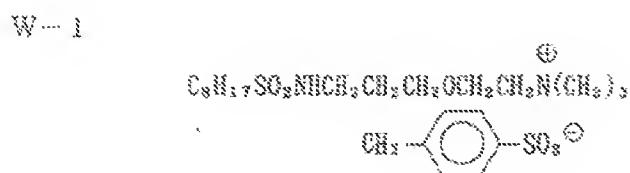
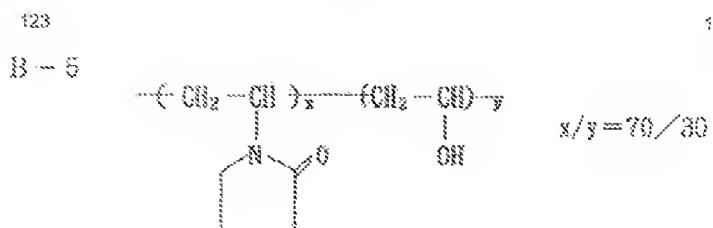


B-4

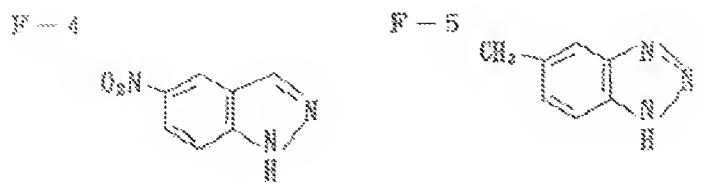
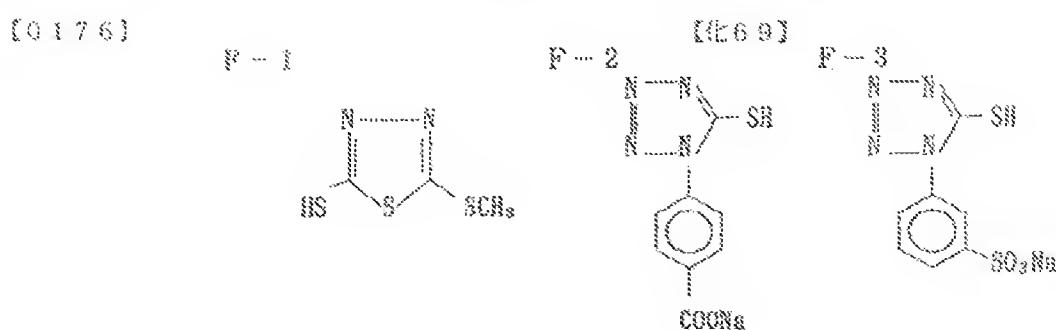
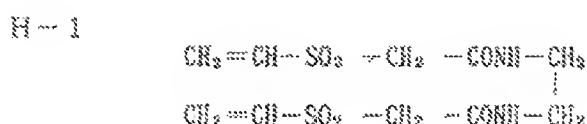
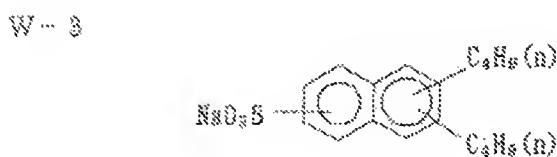


〔0.175〕

〔化6-8〕



$n = 2 \sim 4$



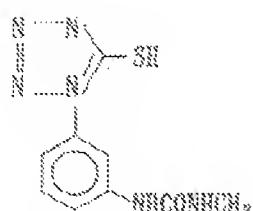
125

【0177】

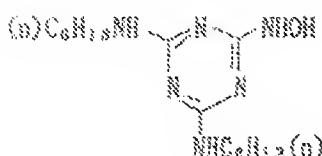
F = 6



F = 8



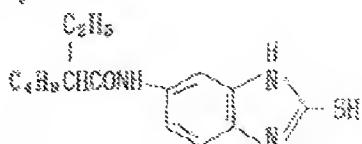
F = 10



126

【化70】

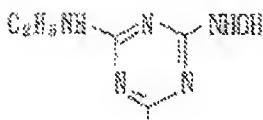
F = 7



F = 9



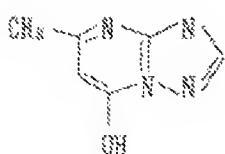
【0178】

【化71】  
F = 11

【0179】上記の様にして作製した試料に絞断後、像様露光を与え、エガ様自現機を用い、下記の処理工程にて漂白定着液の補充量が、タンク容量の二倍になるまで連続処理（ランニングテスト）を行った。また、その後、白色露光を与えた試料を作製し、同処理工程の処理を行った。

36 【0180】

F = 12



40

F = 13



処理工程	温 度	時間	補充量*	タンク容量 (リットル)
発色現像	38.0 ℃	3分05秒	600 ml	1.7
漂白定着①	38.0 ℃	5.0秒	—	5
漂白定着②	38.0 ℃	5.0秒	400 ml	5
水 洗	38.0 ℃	3.0秒	900 ml	3

安 定①	38.0 ℃	2.0 秒	—	3
安 定②	38.0 ℃	2.0 秒	560 ml	3
乾 燥	80 ℃	60 秒		

\*感光材料 1 m<sup>2</sup>当たりの補充液

漂白定着液、安定液はむかから①への向流方式である。また、現像液の漂白定着工程への持ち込み量、漂白定着液②の水洗工程への持ち込み量は感光材料 1 m<sup>2</sup>当たりそれぞれ 6.5 ml、6.0 ml であった。また、クロスオーバーの

時間はいずれも 6 秒であり、この時間は前工程の処理時間に包含される。以下に処理液の組成を示す。

## 【0181】

種類現像液	スタート液	補充液
ジエチレントリアミン五酢酸	2.0 g	2.0 g
1-ヒドロキシエチリデン-1、1-ジホスホン酸	3.3 g	3.3 g
無硫酸ナトリウム	3.9 g	5.1 g
炭酸カリウム	37.5 g	30.0 g
炭化カリウム	1.4 g	0.4 g
ヨウ化カリウム	1.3 mg	—
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.4 g	3.3 g
2-メチル-4- N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノアニリン硫酸塩	4.5 g	6.0 g
水を加えて	1000 ml	1000 ml
pH (25 ℃)	10.05	10.05

## 【0182】

漂白定着液	スタート液	補充液
定着剤 (表 2 参照)	1.3 モル	1.8 モル
一般式 B の化合物	0.1 モル	0.25 モル
無硫酸アンモニウム	40 g	100 g
(定着剤がチオ硫酸アンモニウムの場合のみ使用)		
漂白剤 (表 2 参照)	0.15 モル	0.23 モル
キレート剤 (漂白剤と同種のもの)	0.05 モル	0.08 モル
炭化アンモニウム	80 g	120 g
酢酸	40 g	60 g
水を加えて	1000 ml	1000 ml
pH (25 ℃) (酢酸、アンモニアにて調整)	5.8	5.6

## 【0183】水洗水

水道水を弱強酸性カチオン交換樹脂 (ロームアンドハース社製アンバーライト IR-120B) と O.I. 強強塩基性アニオン交換樹脂 (同アンバーライト IR-A-400) を充填した混床式カラムに通水してカルシウム及び

マグネシウムイオン濃度を 3 mg/リットル以下に処理し、続いて二塩化イソシアヌール酸ナトリウム 2.0 mg/リットルと硫酸ナトリウム 1.50 mg/リットルを添加した。この液の pH は 6.5 ~ 7.6 の範囲にあった。

## 【0184】

安定液	スタート液/補充液共通
p-トルエンスルフィン酸ナトリウム	0.1 g
ポリオキシエチレン-p-モノニルフェニルエーテル (平均重合度 1.0)	0.2 g
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	0.05 g
カルマリン	0.02 モル
水を加えて	1 リットル
pH (アンモニア水、酢酸で調整)	7.2

【0185】(耐候性の評価) ランニング処理後処理した白色感光フィルムについて、蛍光 X 線分析装置を用いて残存銀量の測定を行った。

真ファイル (株) 製写真濃度計 VSD-103 を用いて、マゼンタの最小濃度 (D<sub>min</sub>) を測定した。

【0186】(漂白かぶりの評価) ランニング処理終了段階の試料 (像持露光したフィルム) について、富士写

真フィルムについて、沈殿の有無を目視で調べた。評価は次のような判断基準で決めた。

沈殿なし:○、○~△:実用上許容レベル内、少量の沈殿:△、多量の沈殿:×  
結果を表2に示す。

## 【0188】

【表2】

表2

No.	漂白剤 (Fe(II)量)	定着剤	一般式 B	残存濃度 μg/ml <sup>a</sup>	2% (min)	漂白定着 液沈殿	備考	
							μg/ml <sup>a</sup>	液沈殿
1	EDTA	ATS	—	100.0	0.30	△	比較例	
2	1,3-PDTA	〃	—	15.0	0.35	×	〃	
3	III-6	〃	—	14.2	0.27	×	〃	
4	IV-4	〃	—	14.5	0.26	×	〃	
5	EDTA	A-1	—	76.0	0.28	○~△	〃	
6	1,3-PDTA	〃	—	16.5	0.44	○~△	〃	
7	III-6	〃	—	1.9	0.20	○~△	本発明	
8	IV-4	〃	—	1.6	0.20	○~△	〃	
9	EDTA	ATS/A-1	—	94.0	0.33	△	比較例	
10	1,3-PDTA	〃	—	14.6	0.40	×	〃	
11	III-6	〃	—	0.6	0.20	○~△	本発明	
12	IV-4	〃	—	0.5	0.21	○~△	〃	
13	III-6	〃	A-1	0.6	0.20	○	〃	
14	IV-4	〃	〃	0.5	0.21	○	〃	
15	EDTA	ATS/A-27	—	82.0	0.31	△	比較例	
16	1,3-PDTA	〃	—	15.3	0.41	×	〃	
17	V-1	〃	—	0.6	0.22	○~△	本発明	
18	III-7	〃	—	0.8	0.21	○~△	〃	
19	V-1	〃	A-38	0.6	0.22	○	〃	
20	III-7	〃	〃	0.9	0.21	○	〃	

a)31チオ硫酸アンモニウム、ATSと一般式Aを併用した場合はそれぞれ

1.0モル、0.2モル添加した。

【0189】表2よりわかるように、実施例1と同様本発明に従えば、脱銀性、漂白力及び、漂白定着液の安定性のいづれにも良好な結果が得られることがわかる。

## 【0190】実施例5

実施例4において、III-6の漂白剤を化合物ー1ー2、I-6、I-12、II-2、III-6、III-18、II-19、IV-2、IV-5、V-2のFe(II)量にそれぞれ代えて、実施例4と同様の試験を行った。結果、実施例4と同様、良好な結果が得られた。

## 【0191】実施例6

実施例4において、A-1の定着剤をA-2、A-4、

A-7、A-9、A-11、A-13、A-16、A-19、A-24、A-26、A-33、A-36にそれぞれ代えて、実施例4と同様の試験を行った。結果、実施例4と同様、良好な結果が得られた。

## 【0192】実施例7

実施例4の試料を用いて、下記の処理工程にて漂白液の補充量が、タンク容量の2倍になるまで連続処理(ランニングテスト)を行った。また、その後、白色露光を与えた試料を作製し、同処理工程の処理を行った。

## 【0193】

処理工程	温 度	時 間	補充量*	タンク容量(リットル)
発色現像	38.0 ℃	3分05秒	600 ml	17
漂 白	38.0 ℃	1分	200 ml	5
定 着	38.0 ℃	1分10秒	400 ml	5

134

138

水洗	38.0 ℃	30秒	900 ml	3
安定①	38.0 ℃	20秒	—	3
安定②	38.0 ℃	20秒	560 ml	3
乾燥	80 ℃	60秒		

\*感光材料 1 g 当たりの補充量

安定液は②から①への向流方式である。また、塗布液の漂白工程への持ち込み量、漂白液の定着工程への持ち込み量、定着液の水洗工程への持ち込み量は感光材料 1 g<sup>2</sup> 当たりそれぞれ 6.6 ml、5.0 ml、5.0 ml であった。また、クロスオーバーの時間はいずれも 6 秒であり、この

時間は前工程の処理時間に包含される。以下に漂白液、定着液の組成を示す。他の液組成は、実施例 4 と同じである。

## 【0194】

漂白液	スタート液	補充液
漂白剤 (表 3 参照)	0.33モル	0.5 モル
臭化アンモニウム	30 g	120 g
硝酸アンモニウム	15 g	25 g
ヒドロキシ酸	50 g	75 g
酢酸	40 g	60 g
水を加えて	1リットル	1リットル
pH (アンモニア水で調整)	4.3	4.0

## 【0195】

定着液	スタート液	補充液
定着剤 (表 3 参照)	1.3 モル	1.0 モル
一般式 8 の化合物	0.1 モル	0.25 モル
無機酸アンモニウム	40 g	100 g
(定着剤がチオ硫酸アンモニウムの場合のみ使用)		
イミダゾール	17 g	26 g
エチレンジアミン四硝酸	13 g	20 g
水を加えて		
pH (アンモニア水、硝酸で調整)	7.0	7.4

【0196】脱酸性能、漂白力及び、定着液の安定性について、実施例 4 と同様の評価を行った。結果を表 3 に示す。

## 【0197】

## 【表 3】

表3

No.	漂白剤 (Fe(II)EDTA)	定着剤	一般式 B	残存鋼量 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	ザン (Data)	定着液の 沈 殿	備 考	
							△	○
1	EDTA	ATS	—	130.0	0.31	△	比較例	
2	1,3-PDTA	〃	—	20.0	0.36	×	〃	
3	III-6	〃	—	16.0	0.28	×	〃	
4	IV-2	〃	—	15.3	0.27	×	〃	
5	EDTA	A-1	—	87.0	0.29	○~△	〃	
6	1,3-PDTA	〃	—	14.3	0.35	○~△	〃	
7	III-6	〃	—	1.3	0.22	○~△	本発明	
8	IV-2	〃	—	1.5	0.23	○~△	〃	
9	EDTA	ATS/A-1	—	80.0	0.26	△	比較例	
10	1,3-PDTA	〃	—	12.8	0.34	×	〃	
11	III-6	〃	—	1.0	0.20	○~△	本発明	
12	IV-2	〃	—	1.1	0.20	○~△	〃	
13	III-6	〃	B-1	1.0	0.20	○	〃	
14	IV-2	〃	〃	1.1	0.20	○	〃	
15	EDTA	ATS/A-2	—	95.0	0.27	△	比較例	
16	1,3-PDTA	〃	—	13.7	0.33	×	〃	
17	I-2	〃	—	1.1	0.21	○~△	本発明	
18	II-3	〃	—	1.1	0.22	○~△	〃	
19	I-2	〃	B-2	1.1	0.21	○	〃	
20	II-3	〃	〃	1.1	0.21	○	〃	

ATS:チオ硫酸アンモニウム, ATSと一般式Aを併用した場合はそれぞれ  
1.0モル、0.3モル添加した。

【0108】表3よりわかるように、本発明に従えば、  
脱錆性、漂白力及び、定着液の安定性のいずれにも良好

な結果が得られることがわかる。

フロントページの続き

(7)発明者 繁田 佳弘  
神奈川県横浜市中区210番地 富士写真  
フィルム株式会社内